

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Karlo Repar

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Gojko Marić

Student:

Karlo Repar

Zagreb, 2014.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Ovom prilikom bih želio zahvaliti:

Mom mentoru prof.dr.sc. Gojku Mariću na stručnim savjetima, srdačnosti, profesionalnom odnosu te pomoći tijekom izrade završnog rada.

Posebno bih želio zahvaliti svojim roditeljima na potpori i pomoći tijekom dosadašnjeg studiranja.

Karlo Repar



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Karlo Repar**

Mat. br.: 0034050086

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **UPORABA UGLJIČNIH VLAKANA U KOMPOZITIMA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **THE USE OF CARBON FIBRES IN COMPOSITES**

Opis zadatka:

Ugljik je visokoučinkovit vlaknasti materijal koji se najčešće primjenjuje za ojačanje suvremenih kompozita s polimernom matricom. Razloga za to ima više, no treba naglasiti da od svih vlaknastih materijala za ojačanje imaju najveći specifični modul i najveću specifičnu čvrstoću čak i pri visokim temperaturama. Navedene prednosti su razlog za veliku primjenu ugljičnih vlakana u proizvodnji kompozita.

U ovom radu potrebno je učiniti sljedeće:

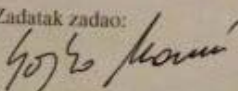
- Opisati nastanak i razvoj ugljičnih vlakana,
- Danas poznate metode izrade
- Usporediti svojstva ugljičnih vlakna s svojstvima drugih poznatih vlaknastih ojačala kompozita
- Navesti najvažnije prednosti i ograničenja primjene ugljičnih vlakana kao ojačala kompozita, mogućnosti preradbe i recikliranja.
- Napraviti uzorke polimernih kompozita s poliesterskom matricom i ojačalima od ugljičnih vlakana odnosno staklenih vlakana, ispitati i usporediti dobivene podatke o:
 - Vlačnoj čvrstoći
 - Savojnoj čvrstoći
 - Tvrdoci
 - Žilavosti,

Komentirati dobivene rezultate i dati zaključak.

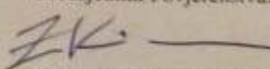
Zadatak zadan:
11. studenog 2013.

Rok predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2014.
2. rok: 12. rujna 2014.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 3., 4. i 5. ožujka 2014.
2. rok: 22., 23. i 24. rujna 2014.

Zadatak zadao:

Izv.prof.dr.sc. Gojko Marić

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK.....	V
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. NASTANAK I RAZVOJ UGLJIČNIH VLAKANA	2
2.1. Razvoj ugljičnih vlakana na bazi PAN-a	3
2.2. Razvoj ugljičnih vlakana na bazi celuloze	4
2.3. Razvoj ugljičnih vlakana na bazi različitih smola.....	5
2.4. Primjena ugljičnih vlakana u današnjem svijetu.....	6
3. METODE IZRADE UGLJIČNIH VLAKANA.....	9
3.1. Prekursori na bazi PAN-a.....	11
3.2. Prekursori na bazi celuloze.....	16
3.3. Prekursori na bazi različitih smola	19
4. USPOREDBA SVOJSTAVA UGLJIČNIH VLAKANA S DRUGIM KOMPOZITNIM MATERIJALIMA.....	23
4.1. Prednosti i nedostaci ugljičnih vlakana kao ojačala kompozita.....	27
5. EKSPERIMENTALNI DIO	29
5.1. Ispitivanje vlačne čvrstoće	33
5.2. Ispitivanje savojne čvrstoće.....	39
5.3. Ispitivanje žilavosti.....	44
5.4. Ispitivanje tvrdoće	46
6. ZAKLJUČAK.....	49
LITERATURA	50
PRILOZI.....	51

POPIS SLIKA

POPIS SLIKA:

Slika 1. Edisonova žarulja.....	3
Slika 2. Proces proizvodnje ugljičnih vlakana.....	10
Slika 3. Oprema za izradu kompozitnih ploča.....	29
Slika 4. Izrada kompozita od ugljičnih vlakana i PE smole.....	30
Slika 5. Izrada kompozita od staklenih vlakana i PE smole.....	30
Slika 6. Otvrđivanje kompozitnih ploča.....	31
Slika 7. Kompozitna ploča ojačana ugljičnim vlaknima.....	32
Slika 8. Kompozitna ploča ojačana staklenim vlaknima.....	32
Slika 9. Kidalice na kojima je izvršeno ispitivanje.....	35
Slika 10. Dijagram sila-produljenje za epruvete ojačane staklenim vlaknima.....	36
Slika 11. Dijagram sila-produljenje za epruvete ojačane ugljičnim vlaknima.....	37
Slika 12. Trotočkasto ispitivanje na kidalici.....	39
Slika 13. Dijagram sila-progib za epruvete ojačane staklenim vlaknima.....	41
Slika 14. Dijagram sila-progib za epruvete ojačane ugljičnim vlaknima.....	42
Slika 15. Charpyev bat.....	44
Slika 16. Ispitivanje tvrdoće na tvrdomjeru Zwick 3106.....	46

POPIS TABLICA

Tablica 1. Karakteristična svojstva vlakana.....	23
Tablica 2. Kriteriji za odabir vlakana.....	26
Tablica 3. Dimenzije epruveta ojačanih staklenim vlaknima.....	34
Tablica 4. Dimenzije epruveta ojačanih ugljičnim vlaknima.....	35
Tablica 5. Produljenje epruveta ojačanih staklenim vlaknima pri opterećenjima.....	36
Tablica 6. Produljenje epruveta ojačanih ugljičnim vlaknima pri opterećenjima.....	37
Tablica 7. Prikaz mehaničkih svojstava za pojedini uzorak.....	38
Tablica 8. Dimenzije epruveta ojačanih staklenim vlaknima.....	40
Tablica 9. Dimenzije epruveta ojačanih ugljičnim vlaknima.....	40
Tablica 10. Progibi epruveta ojačanih staklenim vlaknima pri opterećenjima.....	41
Tablica 11. Progibi epruveta ojačanih ugljičnim vlaknima pri opterećenjima.....	42
Tablica 12. Prikaz mehaničkih svojstava za pojedini uzorak.....	43
Tablica 13. Rezultati mjerenja udarnog rada loma kompozita ojačanog staklenim vlaknima....	45
Tablica 14. Rezultati mjerenja udarnog rada loma kompozita ojačanog ugljičnim vlaknima....	45
Tablica 15. Rezultati mjerenja tvrdoće kompozita ojačanog staklenim vlaknima.....	47
Tablica 16. Rezultati mjerenja tvrdoće kompozita ojačanog ugljičnim vlaknima.....	48

POPIS OZNAKA

ϑ	°C	temperatura
R_m	N/mm ²	vlačna čvrstoća
E	N/mm ²	modul elastičnosti
m	kg	masa
l	m	duljina
F_{max}	N	maksimalna sila opterećenja
S_0	mm ²	površina početnog presjeka
σ	N/mm ²	naprezanje
ε	mm/mm	istezanje
ΔL_u	mm	produljenje
L_0	mm	početna duljina epruvete
L	mm	razmak između oslonaca
\bar{x}		aritmetička sredina
b	mm	širina ispitnog tijela
h	mm	debljina ispitnog tijela
R_{ms}	N/mm ²	savojna čvrstoća
E_c	J	energija loma
A_{CV}	kJ/m ²	udarni rad loma
H	N/mm ²	tvrdoća
D	mm	promjer kuglice
h_k	mm	dubina prodiranja kuglice

SAŽETAK

Tema završnog rada je „Uporaba ugljičnih vlakana u kompozitima“. U ovom radu se opisuje razvoj ugljičnih vlakana od kraja 19. stoljeća do današnjih dana. Prikazane su metode izrade ugljičnih vlakana i dana je usporedba ugljičnih vlakana sa drugim vlaknastim ojačalima. Navedene su najvažnije prednosti i nedostaci primjene ugljičnih vlakana kao ojačala kompozita, kao i problem recikliranja. U eksperimentalnom dijelu napravljeni su uzorci od staklenih i ugljičnih vlakana u kombinaciji s poliesterskom matricom, te je ispitivana vlačna čvrstoća, savojna čvrstoća, tvrdoća i žilavost. Nakon ispitivanja dana je usporedba dobivenih podataka.

Ključne riječi: Ugljična vlakna, ojačalo, kompoziti, vlačna čvrstoća, savojna čvrstoća, tvrdoća, žilavost

SUMMARY

The topic of the final paper is "The use of carbon fibers in composites". This paper describes the development of carbon fiber by the end of the 19th century to the present day.

The methods of making carbon fiber are shown and a comparison between carbon fiber with other fibers reinforcements are given. The most important advantages and disadvantages of carbon fiber composites as reinforcements are listed , as well as the issue of recycling. In the experimental part, the samples were made of glass and carbon fiber combined with a polyester matrix and the tensile strength, flexural strength, hardness and toughness were tested. After the examination, the comparison between the results is written.

Keywords: Carbon fiber, reinforcement, composites, tensile strength, flexural strength, hardness, toughness

1. UVOD

Početak primjene ugljičnih vlakana vežemo uz poznatog izumitelja Thomasa Edisona koji je 1879. godine primijenio ugljična vlakna u ulozi žarne niti pri izradi svoje električne žarulje. Iako su tadašnja vlakna bila znatno slabija u pogledu vlačne čvrstoće u usporedbi sa današnjim vlaknima, razlog njihove primjene prvenstveno je bio zbog solidne otpornosti pri visokim temperaturama, kao i vrlo dobre električne vodljivosti. Uslijed ubrzanog tehnološkog razvoja tijekom 20. stoljeća na područjima kao što su svemirska, automobilska, zrakoplovna, vojna, pomorska, sportska industrija i sl., zahtjevi na materijale u pogledu mehaničkih svojstava postajali su sve veći. Znanstvenici diljem svijeta istraživali su kako proizvesti visokoučinkovite materijale iznimnih mehaničkih svojstava. Cilj je bio proizvesti materijal visoke vlačne čvrstoće i male mase, odnosno visoke specifične čvrstoće. Uporabom ugljičnih vlakana u ulozi ojačala kompozita ti zahtjevi su zadovoljeni. Kompoziti ojačani ugljičnim vlaknima posjeduju vlačnu čvrstoću i do četiri puta veću u odnosu na onu kod čelika, visok modul elastičnosti, nisku gustoću i malu masu. Uz ova iznimna svojstva ugljična vlakna isto tako pokazuju vrlo dobru električnu vodljivost, odličnu kemijsku postojanost i vatrootpornost. Ugljična vlakna mogu se proizvesti iz poli-akril-nitrilne (PAN) sirovine, celulozne sirovine ili iz različitih smola (eng. Pitch) najčešće naftnog bitumena. Proces proizvodnje ugljičnih vlakana sastoji se najčešće od faze pređenja, faze stabilizacije, faze karbonizacije i završnog površinskog tretmana. U današnje vrijeme 90% proizvedenih ugljičnih vlakana napravljeno je iz PAN-a, dok je preostalih 10% napravljeno iz celuloze i različitih smola. Prilikom proizvodnje ugljičnih vlakana troši se značajno puno energije, te se uz odlična mehanička svojstva nažalost javlja i visoka cijena dobivenih vlakana. Uz visoku cijenu ugljičnih vlakana glavni nedostatak je i slaba mogućnost recikliranja na koju treba osobito obratiti pozornost s obzirom da se u prosjeku godišnje obradi oko 50 000 tona ugljičnih vlakana. Ukoliko se recikliraju, ugljična vlakna ne posjeduju ni približna mehanička svojstva kakva su posjedovala u prvotnom stanju, te se u ulozi ojačala mogu primjenjivati samo jedanput. Zadatak eksperimentalnog dijela bio je izraditi uzorke polimernih kompozita s poliesterskom matricom i ojačalima od ugljičnih odnosno staklenih vlakana. Naknadno je bilo potrebno ispitati i usporediti dobivene vrijednosti u pogledu vlačne čvrstoće, savojne čvrstoće, tvrdoće i žilavosti. [1]

2.NASTANAK I RAZVOJ UGLJIČNIH VLAKANA

Tridesetak godina unazad, ugljična vlakna su diljem svijeta nazivali novim "čudom" od materijala. Iako su sama ugljična vlakna poznata još od kraja 19. stoljeća, njihova primjena u ulozi ojačala započela je tek u drugoj polovici 20. Stoljeća. Poznati izumitelj Thomas Edison 21.10.1879. godine primijenio je ugljična vlakna pri izradi svoje električne žarulje, točnije kao materijal žarne niti. Iako su tadašnja vlakna bila znatno slabija u pogledu vlačne čvrstoće u usporedbi sa današnjim vlaknima, razlog njihove primjene prvenstveno je bio zbog solidne otpornosti pri visokim temperaturama. Iz tog razloga glavna primjena ugljičnih vlakana bila je ona kao vodiča električne energije. U traženju niti optimalnih mehaničkih svojstava Edison je uporabio razne prirodne materijale počevši od bambusa, smreke, palisandrovog drveta, javora, papira, kokosove ljuske sve do konca pa čak i do dlaka s brade. Sveukupno je testirao oko 1600 prirodnih materijala prije nego je došao na ideju da karbonizira nit od pamuka. Zahvaljujući toj niti prva žarulja je zasvijetlila te 1879. godine i svjetlila je punih 40 sati.[1]

Daljnijim napretkom počinju se primjenjivati ugljična vlakna dobivena otapanjem prirodne celuloze ili pamuka u otapalu kao što je cink-klorid kako bi se dobio uzorak koji bi se daljnjim postupkom ekstrudiranja kroz matricu formirao u vlaknasti oblik. Dobivena nit bi se rezala na tražene proporcije i karbonizirala u odsutnosti zraka u grijanim plinskim pećima.

Dugogodišnjim testiranjem se pokazalo da su karbonizirane niti bambusa najbolji izbor, svijetlile su punih 1200 sati što je 30 puta više u odnosu na karbonizirane pamučne niti. Ugljična vlakna predstavljala su u to vrijeme električnu revoluciju i zadržala su se kao sastavni dio žarulje sve do početka 20. stoljeća točnije do 1904. godine kada ih je zamijenila wolframova nit.[1]



Slika 1. Edisonova žarulja [1]

Povijest uporabe ugljičnih vlakana u ulozi ojačala razgranata je u tri smjera. Uslijed sve većih zahtjeva od strane vojske, avioindustrije i svemirske industrije znanstvenici diljem svijeta istraživali su kako proizvesti visokoučinkovita ugljična vlakna iznimnih mehaničkih svojstava. U jednom smjeru istraživalo se kako dobiti što bolja mehanička svojstva vlakana koristeći PAN (poliakrilonitril) kao prekursor (sirovinu), u drugom se pokušalo unaprijediti već poznati prekursor na bazi celuloze dok se u trećem smjeru istraživala mogućnost dobivanja ugljičnih vlakana iz različitih smola (eng. Pitch). [2]

2.1. Razvoj ugljičnih vlakana na bazi PAN-a

Termička stabilnost poliakrilonitrilnih vlakana prepoznata je prvi put od strane DuPont kompanije tijekom 1940ih. U to vrijeme vlakna na bazi celuloze i poliakrilonitrila bila su jedina vlakna koja se nisu topila ispod tražene temperature karbonizacije. Prvo izvješće javnosti u pogledu vatrootpornosti vlakana prilikom toplinske obrade u prisutnosti zraka ili inertne atmosfere iznio je Houtz 1950. godine. Materijal je u to vrijeme nosio naziv „Black Orlon“ te je proces izrade bio patentiran od strane američkih kompanija DuPont, John-Manville i Carborundum. Prvo opširnije istraživanje u pogledu karbonizacije i grafitizacije vlakana na bazi PAN-a izvršio je dr. Akio Shindo 1961. godine u centru industrijske znanosti

i tehnologije u Japanu. Shindo je prepoznao važnost stabilizacije u oksidacijskim uvjetima neposredno prije karbonizacije i grafitizacije te je time uspio postići veće obogaćenje ugljikom pri završetku toplinske obrade što je rezultiralo vlaknima znatno boljih mehaničkih svojstava. U izvještaju je napisao kako je uspio postići vlačnu čvrstoću u iznosu od 750 N/mm² i modul elastičnosti od 112 000 N/mm² što je u to vrijeme bilo nevjerovatno otkriće s obzirom da su dobivene vrijednosti bile veće za 3 puta u odnosu na tada dostupna vlakna na bazi celuloze. Kada pogledamo iz sadašnje perspektive tadašnja vlakna zaostaju bitno u pogledu mehaničkih svojstava u usporedbi sa današnjim normama. Razlog tome je što su vlakna sadržavala pogrešni komonomer, neodgovarajuću strukturu ili prevelik udio nečistoća. U Engleskoj je naknadno dobiveno odgovarajuće vlakno u pogledu mehaničkih svojstava. Prilikom ispitivanja od Watt-a i suradnika vlakna su se držala napregnutima prilikom početne oksidacije na 220°C kako bi se molekule koje čine strukturu vlakna poravnavale uzduž vlakna daljnjom toplinskom obradom do 2500°C. Isto tako je otkriveno da primjenom završne toplinske obrade od 1000-1500°C čvrstoća vlakana bitno poraste. Usavršavanjem parametara toplinske obrade vlačna čvrstoća je rasla od 1400 N/mm² u kasnim šezdesetima preko 2700 N/mm² u ranim sedamdesetima do 4000 N/mm² u osamdesetima i 7000 N/mm² u devedesetima. [2]

2.2. Razvoj ugljičnih vlakana na bazi celuloze

Prva proizvedena komercijalna vlakna bila su kao što je spomenuto ranije na bazi celuloze. Proizvedena su krajem 19. stoljeća a za formiranje vlakana su se koristile najčešće niti od pamuka ili bambusa. Karbonizacija vlakana na bazi celuloze detaljnije je istražena u „Union Carbide“ korporaciji u svrhu moguće zamjene materijala kontrolnih rešetki u pojačalima vakumske cijevi. Prva isplativa uporaba vlakana na bazi celuloze bila je 1957. godine, a proizvedena vlakna koristila su se kao toplinski izolatori i kao dijelovi filtra za vruće i korozivne plinove ili tekućine. „Union Carbide“ tvrtka započela je komercijalnu proizvodnju različitih razreda ugljičnih vlakana 1963. godine, te je 1964. godine proizvela prvo vlakno visokog modula elastičnosti. Tajna je bila u istezanju vlakana pri temperaturama višim od 2800°C. Nedugo nakon toga, započela je serijska proizvodnja vlakana pod nazivom „Thornel 25“ te je trajala sve do 1978. godine kada se zbog visokih troškova obrade obustavila. S vremenom su ova vlakna gubila „bitku“ sa vlaknima izrađenim od PAN prekursora

prvenstveno zbog visoke cijene. Međutim, zbog svojstava kao što su niska gustoća, visoka čistoća i niska toplinska vodljivost i u današnje vrijeme se koriste u avioindustriji i svemirskoj industriji prvenstveno kao zaštita od pregrijavanja kod raketa. Također se dosta često koriste u medicinske svrhe. Trenutno se proizvode samo u SAD-u i Rusiji. [2]

2.3. Razvoj ugljičnih vlakana na bazi različitih smola

Danas se na tržištu mogu pronaći dvije skupine vlakana na bazi različitih smola. Prva skupina je namijenjena za opću uporabu. Vlačna čvrstoća tih vlakana iznosi 700 N/mm^2 , dok im je modul elastičnosti u rasponu od $30\ 000$ do $60\ 000 \text{ N/mm}^2$. Drugu skupinu čine visokoučinkovita vlakna čija vlačna čvrstoća iznosi 4000 N/mm^2 , čiji je modul elastičnosti u rasponu od $180\ 000$ do $900\ 000 \text{ N/mm}^2$. Vlakna visoke učinkovitosti (GPCF) razvio je Otani 1963. godine. Ova vlakna ponekad nose naziv „izotropna vlakna“ pošto su napravljena iz izotropnih smola koja se izrađuju vrenjem naftnih sirovina. 1973. godine kemijska industrija Kureha primijenila je Otanijevo istraživanje, te je korištenjem nafte i katranskog nusproizvoda nastalih raspadom etilena i acetilena pri visokim temperaturama uz prisustvo vodene pare, izradila prva visoko učinkovita ugljična vlakna na bazi različitih smola. Ubrzo je izgrađena tvornica sa godišnjim proizvodnim kapacitetom od 120 tona. Ova vlakna se mogu primjerice uporabiti kao izolacijski materijali u pećima ili kao ojačala betonskih konstrukcija. Širenjem tržišta proizvodnja vlakana je eksponencijalno rasla iz godine u godinu. S vremenom su se pojavile i druge kompanije koje su proizvodile ovaj tip vlakana. Primjerice, 1982. godine u SAD-u je kompanija Ashland izgradila proizvodnu liniju godišnjeg kapaciteta proizvodnje od 100 tona te ga je u svega tri godine proširila na 160-180 tona po godini. 1993. godine proizvodna linija je prodana kineskoj kompaniji Anshan East Asia Carbon Fibers. Prednosti Visokoučinkovitih ugljičnih vlakana (GPCF) u odnosu na vlakna dobivena iz PAN-a ili ona na bazi celuloze jest isključivo u nižoj cijeni. Karakteristična svojstva su isto tako mala masa, električna vodljivost, toplinska otpornost i abrazijska otpornost. Najčešće se primjenjuju kao toplinski izolatori, kao materijali za izradu disk kočnica, za izradu vatrootporne odjeće u tekstilnoj industriji te za izradu zaštitne odjeće i respiratora u vojnoj industriji. [2]

2.4. Primjena ugljičnih vlakana u današnjem svijetu

Raspon primjene ugljičnih vlakana je širok i sveprisutan svugdje oko nas. Teško je uopće i približno nabrojati sva područja primjene. U avioindustriji nalazimo ih u obrambenim zrakoplovima, civilnim zrakoplovima, helikopterima, motorima, propelerima i antenama. U svemirskoj industriji upotrebljavaju se za kutije raketnih motora, u pomorskoj industriji za jahte i podmornice, u automobilskoj industriji za kočnice i airbagove, u autobusima, za željeznicu, robotske ruke, turbine, u tekstilnoj, kemijskoj te nuklearnoj industriji. U medicini nalazi primjenu u bolničkoj opremi i dentalnoj medicini. Sportska oprema također vrvi ugljičnim vlaknima pa ih tako nalazimo u biciklima, luku i strijeli, vatrenom oružju, skijama i štapovima, snowbordu, bejzbolskim palicama, te onima za kriket, hokej i golf, u tenisu, badmintonu i squashu, pecanju, kanuu i windsurfingu. U glazbenoj industriji nemoguće je zamisliti zvučnike, kablove, reflektore, žičane instrumente, pa čak ni namještaj bez ugljičnih vlakana. [1]

Zrakoplovna industrija

Airbus zrakoplovi bili su prvi koji su koristili ugljična vlakna za dijelove Airbusa A300. Već kod Airbusa A380 te Airbusa A400M od ugljičnih vlakana izrađena su krila, glavna i središnja vrata zrakoplova, grede kata gornje palube, navlake za pod kod putnika, podupirači i stabilizatori te je samim time smanjena masa za 1,5 tonu. Nakon 1980-ih, primjena ugljičnih vlakana još je više porasla, a troškovi su postali sila koja je pokretala da se dođe do novih napredaka. Vlakna umjerenog modula elastičnosti pružala su strukturu sa većom krutošću pa su tako postali novi izbor aero-inženjera. U 2007. Boeing je sve 7E7-ice projektirao sa dvostrukim prolazom za putnike koristeći pri tome 25 tona ugljičnih vlakana, epoksi laminata i sendvič materijala. [1]

Svemirska industrija

Ugljična vlakna s epoksi smolom čine kompozite koji su primijenjeni u svemirskim letjelicama, a dijelovi poput antene i strukturalne potpore na letjelici u potpunosti „iskorištavaju“ krutost i dimenzijsku stabilnost vlakana. Orbital Science tvrtka izradila je X-4 raketni avion sa trupom od ugljičnih vlakana. Dugačak 17,6 metara, s rasponom krila od 8,5 metara, te sposoban za brzine do 8 maha. Razlog primjene ugljičnih vlakana u ovom slučaju bila je niska termička ekspanzija te visoka strukturalna krutost. [1]

Pomorska industrija

Snaga brodskog motora prenosi se na propeler pomoću osovine, a ugljična se vlakna u ovom slučaju koriste jer su lakša pa osovine mogu biti duže od konvencionalnih čeličnih.

Katamaranska jahta za utrke najduža je ugljična kompozitna struktura ikad izgrađena u Europi s dužinom 36,5 metara, širinom 21 metar i jarbolom visokim 39 metara. 75 metara duga jahta Mirabella V je kompozitni brod s najvećim jarbolom do sad izgrađenim. 90 metara visok jarbol od ugljičnih vlakana izrađen je u dijelovima koji su lijepljeni epoksi ljepilom. Gornja paluba koristi ugljične estere kao pokrov jezgri od pjene. Dvije podmornice sposobne za spuštanje na dubinu od 6000 m konstruirane su korištenjem sendvič izgradnje sintetičke jezgre i ugljičnih vlakana da bi izdržale ekstremne pritiske, a omogućile su podvodne snimke pri izradi filma Titanic. [1]

Automobilska industrija

1980.godine John Barnard izradio je prvi automobil od ugljičnih vlakana koji je osvojio Grand Prix, bio je to McLaren MP4. Daimler Chrysler vozilo Crossfire ima jednodijelno tijelo od ugljičnih vlakana i aluminijski okvir, a Willys2 srodan jeep-u ima pomičan krov od ugljičnih vlakana. Lamborghini Murcielago ima tijelo od ugljičnih vlakana, Porsche Carrera GT tijelo i strukturne elemente, a Aston Martin Vanquish vjetrobrane i pod-okvir. Vlakna se isto tako primjenjuju za izradu kočnica i spojki. BMW koristi ugljična vlakna koja imaju funkciju kontrole ekspanzije zračnog jastuka prilikom udara. Vlakna moraju dozvoliti da se jastuk smjesti na mali volumen, uklapa se u vrata, te isto tako omogućiti proširivanje bez pucanja. [1]

Željeznička industrija

Mjenjači željezničkih motora izrađeni su od ugljičnih vlakana pojačanih termoplastičnim najlonom. Prednji dio brzih japanskih inter-city vlakova temelji se na ugljičnim vlaknima i epoksi laminatima. [1]

Sportska industrija

Cestovni bicikl od ugljičnih vlakana ima okvir težak samo 1,07 kilograma, a vlakna su pojačana plastikom što zadovoljava masu, trajnost i proizvodne zahtjeve. Tvrtka Dave Lloyd specijalizirana je za proizvodnju okvira od ugljičnih vlakana, a izrađuju i donje nosače i upravljače. U streljaštvu lukovi i strijele pojačani su ugljičnim vlaknima jer im to daje dodatnu snagu i omogućuje da strijele lete brže i dalje. Na tržištu se proizvodi niz strjelica sa jezgrom od ugljičnih vlakana visoke čvrstoće ili onih od aluminijskih i ugljičnih vlakana. Poznata Atomic tvrtka koristi ugljična vlakna za pojačanje svojih skija, dok gornju prevlaku rade od aluminijskih. Fischer tvrtka ih koristi u svojim skijama visokih performansi, a Head skije se sastoje od drvene jezgre s pokrivačem od ugljičnih vlakana. Uz drvo, ugljična se vlakna isto tako koriste za izradu hokej palica. Iako je drvo primarni materijal za hokejaške palice, kompoziti su trajniji, s mogućnošću učinkovitijeg prijenosa energije što dovodi do smanjene potrošnje energije igrača. Teniski reketi su napravljeni s upletenim ugljičnim vlaknima da se stvori snažniji okvir, te se samim time omogućuje „brži“ udarci. Reketi od ugljičnih vlakana zadržavaju svoje visoke performanse i nakon vijeka trajanja do sad korištenih reketa. Kod štapova za pecanje, šipke od ugljičnih vlakana su značajno lakše od bambusa, a to smanjuje masu pri zamahu i povećava točnost pri izbačaju. Hibrid ugljika i stakla se koristi pri izradi „laganih“ jarbola za surfere. [1]

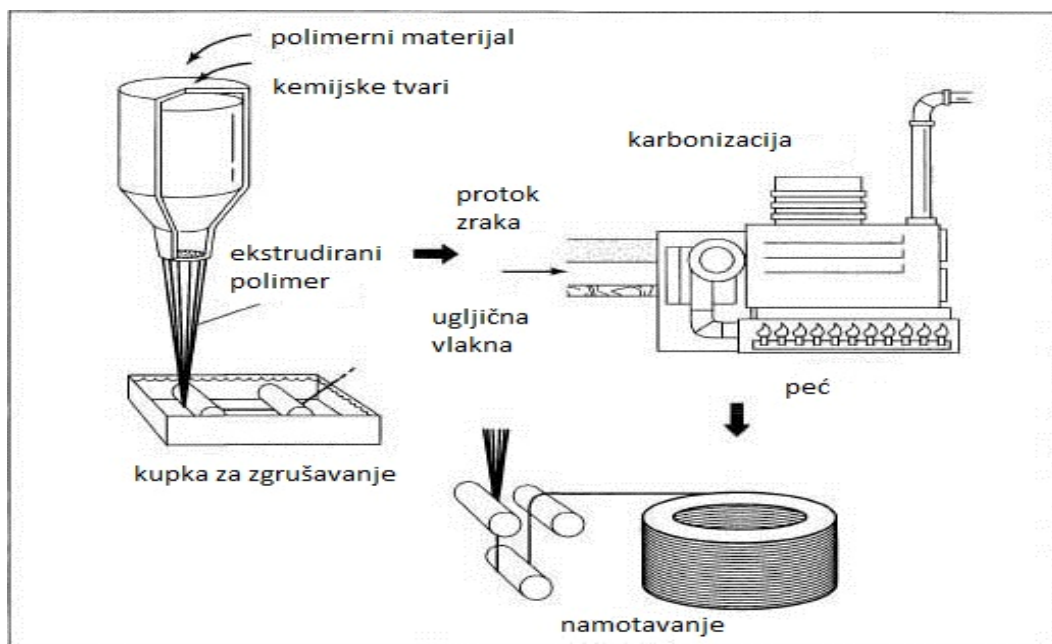
Trenutno vodeći proizvođači ugljičnih vlakana u današnjem svijetu su:

1. Cytec Industries
2. Hexcel Corporation
3. Mitsubishi Rayon Co., Ltd.
4. SGL Group
5. TohoTenax (Teijin Limited)
6. Toray Industries
7. Zoltek Companies [1]

3. Metode izrade ugljičnih vlakana

Sirovine (prekursori) koje se koriste za dobivanje ugljičnih vlakana su:

- 1) PREKURSORI NA BAZI PAN-a (poli-akril-nitrila)**
- 2) PREKURSORI NA BAZI CELULOZE (eng. Rayon)**
- 3) PREKURSORI OD RAZLIČITIH SMOLA (eng. Pitch)**



Slika 2. Proces proizvodnje ugljičnih vlakana [1]

U današnje vrijeme 90% proizvedenih ugljičnih vlakana napravljeno je iz PAN-a, dok je preostalih 10% napravljeno iz celuloze i različitih smola. Svi ovi materijali spadaju pod organske polimere dugih molekulnih lanaca međusobno povezanih atomima ugljika. Točan sastav svake sirovine može varirati te se ujedno smatra proizvodnom tajnom. Sam proces proizvodnje podijeljen je na dio mehaničkog oblikovanja i dio kemijskih reakcija. Proces započinje izduživanjem prekursora kako bi se formirao vlaknasti oblik te se nakon toga vlakno zagrijava na vrlo visoku temperaturu bez prisustva kisika kako bi se onemogućilo gorenje. Visoka temperatura s druge strane uzrokuje jako ubrzano gibanje atoma ugljika duž materijala, te se na taj način eliminiraju preostali atomi kako bi se dobila što je više moguće ugljična struktura. Sam proces zagrijavanja naziva se karbonizacija nakon koje strukturu vlakna čine usko povezani ugljikovi lanci. [1]

1) PREKURSORI NA BAZI PAN-a

Od kraja 19. Stoljeća i Edisonovog rada na žarulji pa do danas korišteni su različiti tipovi prekursora kako bi se proizvela ugljična vlakna. Od svih ispitanih prekursora najboljim ili možemo reći najučestalijim su se pokazali oni na bazi PAN-a. Glavni zahtjev na prekursor je taj da se iz njega što lakše proizvede ugljično vlakno te da se ostvari što veće obogaćenje ugljikom tijekom postupka dobivanja vlakna istodobno vodeći računa o ekonomskoj isplativosti samog postupka. Prednosti akrilonitrila kao monomera jest njegov kemijski sastav i struktura koju čine ugljikovi atomi i nitrilne grupe iz kojih se procesom polimerizacije dobiva polimer strukture oblika ljestava odnosno PAN (poli-akril-nitril). Udio ugljika u akrilonitrilu iznosi 67.9% i iz tog razloga nije iznenađujuće što obogaćenje ugljikom PAN prekursora iznosi 50-55% nakon karbonizacije što predstavlja idealnu bazu za proizvodnju vlakana odličnih mehaničkih svojstava. Prekursori na bazi celuloze imaju udio ugljika u iznosu od 44.4%, ali se nažalost u procesu dobivanja vlakna taj postotak značajno umanjuje do svega 25-30%. Prekursori od različitih smola (eng. Pitch) imaju jako visoko obogaćenje ugljikom od oko 85% što na kraju procesa rezultira vlaknom visokog modula elastičnosti ali s druge strane značajno smanjene tlačne i vlačne čvrstoće u odnosu na vlakna dobivena iz PAN-a. [2]

Redosljed faza za formiranje ugljičnih vlakana na bazi poli-akril-nitrila (PAN) je sljedeći:

1) Polimerizacija

Za dobivanje prekursora odlične kvalitete iz kojeg se mogu proizvesti visoko učinkovita ugljična vlakna, potrebno je na samom početku izvršiti proces polimerizacije uz kontrolu raspodjele molarne mase te nadzor nad eventualnim molekularnim defektima. Poliakrilni prekursor (PAN) dobiva se polimerizacijom akrilonitrila i odgovarajućeg komonomera sljedećim polimerizacijskim metodama:

- I) Otapanjem monomera u ne-reaktivnom otapalu uz dodatak katalizatora
- II) Suspenzijskom polimerizacijom [2]

2) Faza pređenja (eng. Spinning)

Predenje akrilnih vlakana može se izvesti:

- 1) Mokrim pređenjem (najčešće se koristi) (eng. Wet spinning)
- 2) Suhim pređenjem (eng. Dry spinning)
- 3) Mokrim pređenjem uz protok zraka (eng. Dry-jet wet spinning)
- 4) Pređenjem otopljenog akrilnog prekursora (eng. Melt spinning)

Mokro pređenje

Akrilna vlakna u gel stanju dobivena su pređenjem polimerne otopine kroz kupku za zgrušavanje uz istovremeno viši postotak otapala pri niskoj temperaturi. Podešavanjem parametara pređenja moguće je postići širok raspon svojstava mokro pređenih vlakana. Promjer ispređenog vlakna ovisi o promjeru otvora stroja za pređenje (eng. Spinneret), propusnoj stopi stroja kao i o brzini namotavanja vlakna prilikom izlaska iz kupke. Čvrstoća mokro ispređenih vlakana izrazito će ovisiti o sastavu kupke za zgrušavanje kao i o parametrima istezanja. Istezanjem vlakana usmjeravaju se molekularni lanci u uzdužnom smjeru te se samim time postižu bolja mehanička svojstva. Ultrazvučnim tretmanom akrilnih vlakana prilikom boravka u kupki dodatno se poboljšavaju mehanička svojstva duž vlakna. [2]

Suho pređenje

Ovom tehnikom pređenja istiskuje se prediva smjesa u vruću komoru te uz istovremeno strujanje vrućih plinova isparava otapalo iz formiranih vlakana. Brzina pređenja kod ove tehnike pređenja znatno je veća u odnosu na brzinu kod mokrog pređenja. Unatoč tome broj istisnutih vlakana kroz otvore stroja za pređenje (eng. Spinneret) značajno je manji u usporedbi sa mokrim pređenjem. [2]

Mokro pređenje uz protok zraka

Ova tehnika veoma je slična mokrom pređenju. Jedina razlika je što su vlakna istisnuta nekoliko milimetara iznad kupke za zgrušavanje, pa se orijentacija molekula treba postići prije zgrušavanja. Ova tehnika pređenja koristi se sve češće zbog mogućnosti postizanja veće brzine pređenja u usporedbi sa mokrim pređenjem. Isto tako vlakna proizvedena ovom tehnikom su čvršća i više istezljiva u odnosu na ona razvijena mokrim pređenjem. Ultrazvučnim tretmanom također se postižu bolja mehanička svojstva vlakana i kod ove metode. [2]

Pređenje otopljenog akrilnog prekursora

Miješanjem akrilnog polimera sa vodom i topljivim polietilen glikolom (PEG) snižava se točka tališta akrilnog polimera te se samim time izbjegavaju dugotrajne degradirajuće reakcije prilikom taljenja polimera. Struktura vlakana dobivenih ovim postupkom slična je strukturi vlakana dobivenih mokrim i suhim pređenjem akrilnog prekursora. Bitan nedostatak ovog postupka jest javljanje površinskih defekata i unutrašnjih šupljina što dovodi do loše kvalitete vlakana izrađenih ovim postupkom. Svojstva vlakana se mogu poboljšati prethodnim uklanjanjem nečistoća iz plastificirane otopine te uz povećanu kontrolu procesa smanjiti nastajanje površinskih napuklina koje vode do stvaranja defekata. Struktura poprečnog presjeka vlakana dobivenih mokrim i suhim pređenjem ima cirkularni oblik, odnosno oblik „pseće kosti“ ovisno o brzini zgrušavanja dok kod vlakana dobivenih ovim postupkom nema strogo pravila u pogledu strukture presjeka. Ona može varirati od trilobalne (eng. Trilobal), multilobalne (eng. Multilobal) preko cirkularne do necirkularne. Glavna prednost vlakana dobivenih ovim postupkom jesu bolja adhezivna svojstva sa matricom s kojom čine kompozit.

3)Faza stabilizacije

U ovoj fazi prethodno ispredena vlakna podvrgavaju se toplinskoj obradi pri temperaturama od 180°C do 300°C u prisutnosti zraka pri čemu se istovremeno drže napregnutima. Porast temperature u prosjeku iznosi 1-2°C u minuti, a proces u prosjeku traje 30-120 minuta. Prikupljanjem molekula kisika iz zraka vlakna mijenjaju svoju atomsku strukturu te se postiže termički stabilniji oblik za buduću karbonizaciju koja se odvija pri visokim temperaturama (1000°C do 3000°C). Faza stabilizacije je izrazito važna jer se u toj fazi uređuje strukturalna

baza bez koje vlakno ne može postići optimalna mehanička svojstva. Pri stabilizaciji dolazi do reakcija oksidacije, dehidracije i ciklizacije. Dehidrationske reakcije prethode ciklizacijskim te se nastavljaju i tijekom te nakon ciklizacije. Ovim reakcijama mijenja se boja vlakana u žutu, smeđu, te na koncu u crnu boju. Neki istraživači smatraju da je razlog prelaska vlakna u crnu boju razvoj polienskih struktura tijekom toplinske obrade PAN-a, dok su drugi mišljenja da se crna boja javlja zbog formiranja kondenzirane prstenaste strukture sa dvostrukom atomskom vezom ugljika i dušika. Formirana struktura oblika ljestava pridonosi većoj stabilnosti vlakna uz uvjet da su postepeno ugrijana. [2]

4) Karbonizacija

Prethodno stabilizirana vlakna prekursora transformiraju se u ugljična vlakna u procesu karbonizacije pri kojem se drže napregnutima te se toplinski obrađuju u inertnoj atmosferi do 1500°C. Prilikom karbonizacije uklanjaju se svi drugi elementi koji nisu ugljik u obliku spojeva H₂O, CO₂, CO, N₂, SO₂, CH₄ i H₂ te se formira struktura slična grafitnoj. Uspješnost karbonizacije uvelike ovisi o temperaturama obrade te brzini ugrijavanja vlakana. Vlakna se u pravilu ugrijavaju u 2 koraka. U prvom koraku ugrijavaju se do 600°C sa sporim prirastom temperature (manjim od 5°C/min) kako bi se gibanje molekula i čestica unutar vlakna u tom trenutku odvijalo što sporije. Ubrzano gibanje molekula i čestica sa većim prirastom temperature uzrokovalo bi površinske nepravilnosti u obliku pora prilikom ubrzane difuzije plinova. U drugom koraku između 600°C i 1500°C može se izvršiti i brže ugrijavanje zbog u tom trenutku smanjene mogućnosti štetnih utjecaja uzrokovanih egzotermnim reakcijama ili razvijanjem spojeva kao što su H₂O, CO₂, CO, N₂, SO₂, CH₄ i H₂ iz razloga što su se te reakcije već odvijale u temperaturnom području do 600°C. U ovom temperaturnom području dolazi isto tako do razvoja dušikovih i vodikovih cijanida kao rezultat intermolekularnog unakrsnog povezivanja polimernih lanaca gdje vodik nastaje kao posljedica dehidracije. Prilikom unakrsnog povezivanja atomi ugljika iz jednog lanca smještaju se na novonastala prazna mjesta susjednog lanca pored atoma dušika. Na taj način razvija se struktura slična grafitnoj. Inertna atmosfera je neophodna za vrijeme karbonizacije kako bi se izbjegli oksidacijski procesi pri tim visokim temperaturama. U ulozi inertnih plinova koriste se najčešće dušik i argon i drugi mediji kao što su klorovodična kiselina (HCl) i cinkov oksid (ZnO).

Strukturu vlakna pri temperaturama do 1500°C čine mali ugljikovi kristali koji nisu skroz poravnati duž vlakna. Naknadnim grijanjem napregnutog vlakna na temperature do iznad 1500°C dolazi do koagulacije i poravnanja ugljikovih kristala duž glavne osi vlakna. Završni proces karbonizacije uključuje ugrijavanje napregnutih ugljičnih vlakana u inertoj atmosferi do temperaturnog intervala od 2000°C do 2500°C te u nekim slučajevima i do 3000°C. Poboljšanja strukture isto tako se postižu istovremenim puštanjem električne struje kroz napregnuta vlakna u temperaturnom intervalu od 1800°C do 3000°C. Kao katalizatori se koriste kromov oksid (CrO₂), manganov dioksid (MnO₂), vanadijev oksid (VO) te molibdenov dioksid (MoO₂) kako bi pospješili rast ugljikovih kristala tijekom toplinske obrade. Naknadnim bromiranjem ugljičnih vlakana bitno se povisuje čvrstoća i krutost. [2]

5) Tretman površine

Nakon karbonizacije vlakna nemaju adekvatnu površinu koja bi prijanjala uz smole ili ovisno o primjeni neke druge materijale s kojima bi tvorili kompozit. Kako bi se osigurala što bolja vezivna svojstva njihova površina se oksidira. Sam dodatak atoma kisika u površinu osigurao bi znatno bolja vezivna svojstva a to se postiže na način da se vlakna izlože utjecaju zraka, ugljičnog dioksida i ozona ili se uranjaju u dušičnu kiselinu ili otopinu natrijevog hipoklorita. Vlakna isto tako mogu biti obložena tako da se površina pozitivno nabija u otopini te navlači na sebe elektrolite otopljene u otopini. Sam površinski tretman mora se pažljivo kontrolirati kako bi se izbjegao nastanak defekata najčešće rupica na površini što bi uzrokovalo znatno oslabljivanje vlakna. [2]

6) Dimenzioniranje i zaštita

Nakon površinskog tretmana, vlakna se prevlače kako bi se zaštitila tijekom namotavanja i tkanja. Materijali kojima se površina prevlači izabrani su na temelju kompatibilnosti sa smolom s kojom bi tvorili kompozitni materijal. Tipični materijali kojima se prevlači površina su najčešće epoksidni sloj, najlon, poliester i uretan. Prevučena vlakna se namotavaju na valjke koji se vrte određenom brzinom formirajući tako "klupko". [2]

2) PREKURSORI NA BAZI CELULOZE (eng. Rayon)

Još jedna važna sirovina za proizvodnju ugljičnih vlakana jest celuloza. Vlakna na bazi prirodne celuloze kao što su ona od pamuka ili ramije (biljka iz porodice kopriva) nisu dovoljno dobra sirovina za proizvodnju kvalitetnih ugljičnih vlakana iz razloga što su isprekidana to jest diskontinuirana duž presjeka te posjeduju neželjene primjese kao što je lignin. Po svojstvima, vlakna na bazi prirodne celuloze inferiorna su onima na bazi sintetičke celuloze. Najčešće korištena celulozna vlakna za proizvodnju ugljičnih vlakana jesu ona na bazi umjetne svile (eng. Rayon), viskoze i regenerirane celuloze.

Prekursor na bazi celuloze dobiva se obradom i regeneracijom odnosno „pročišćavanjem“ drvene pulpe (srži).

Osnovni sastav prekursora na bazi celuloze isti je kao i onaj od prirodne (startne) celuloze uz iznimku da je broj lanaca koji ne sadrže hidroglikozu reduciran. Iz tog razloga prekursor za dobivanje ugljičnih vlakana posjeduje drugačiju alotropsku formu. Razlog drugačije alotropske forme leži u znatno bržoj kristalizaciji celuloze u odnosu na proces kristalizacije u prirodi, gdje se taj proces odvija poprilično sporo.

Postupak proizvodnje ugljičnih vlakana na bazi celuloze sastoji se od sljedećih faza:

- 1) Niskotemperaturna razgradnja (<400°C)
- 2) Karbonizacija (<1500°C)
- 3) Grafitizacija (>2500°C)

1) Niskotemperaturnarazgradnja

U inertnoj atmosferi

Na samom početku procesa potrebno je ukloniti apsorbiranu vodu iz prekursora ugrijavanjem na 100°C u inertnoj atmosferi. Laganim prirastom temperature do 400°C vlakno se postupno priprema za karbonizaciju te se uklanjanje nakatraniziranih čestica uspješno postiže ukoliko se toplinska obrada provodi u uljnoj kupki. Ponavljana građevna jedinica celuloze u prekursoru sadrži vodik i kisik koji tokom procesa zagrijavanja formiraju molekule vode i prilikom isparavanja uzrokuju gubitak na masi od 55%, dok naknadnim kidanjem lanaca i formiranjem ugljičnog dioksida (CO₂), ugljičnog monoksida (CO), alkohola, ketona i brojnih drugih ugljikovih spojeva gubitak na masi dodatno naraste u područje od 70% do 90%. Naknadnom pirolizom celuloznog prekursora formira se spoj zvan levoglukosan koji kasnijim raspadom uzrokuje isparavanje ugljikovih spojeva te samim time dodatni gubitak na ugljiku.

Bacon i Tang opsežno su proučavali pirolizu vlakana na bazi celuloze te su je podijelili u 4 stupnja. Prirast temperature treba se držati niskim kako bi se izbjeglo prekomjerno formiranje i taloženje katrana u vlaknima što bi uzrokovalo krhkost vlakana. [2]

Stupnjevi pirolize

1. Stupanj

(25°C-150°C) U ovom temperaturnom intervalu eliminira se apsorbirana voda pri čemu vlakno gubi na težini oko 12%.

2. Stupanj

(150°C-240°C) U ovoj se fazi formiraju dvostruke atomske veze C=O i C=C.

3. Stupanj (240°C -400°C)

Temperaturna razgradnja karakteristična je za ovu fazu pri čemu dolazi do kidanja dvostrukih atomskih veza C-O i C-C i istovremenog nastajanja velikog broja katranskih čestica, vode, ugljičnog monoksida i ugljičnog dioksida.

4. Stupanj (>400°C)

Svaka celulozna jedinica raspada se na ostatke od 4 atoma ugljika koja se naknadno repolimeriziraju u ugljični polimer stvarajući strukturu nalik grafitnoj iznad 400°C uz istovremene kondenzacijske reakcije koje uključuju uklanjanje vodika.

U reaktivnoj atmosferi

Obogaćenje ugljikom prilično je nisko prilikom pirolize u inertnoj atmosferi. To se značajno može poboljšati provodeći pirolizu u reaktivnoj atmosferi kao što su primjerice zrak, kisik i klorovodične pare. Prisutnost reaktivne atmosfere koči nastajanje katrana i ubrzava dehidraciju celuloze. Dehidrationski procesi se javljaju puno ranije nego što je to slučaj kod toplinske obrade u prisutnosti inertne atmosfere. Levoglukosan koji kasnijim raspadom uzrokuje stvaranje katrana javlja se u pravilu kod hidroksilnih grupa. Piroliza u prisutnosti kisika rezultira oksidacijom C-6 metilnih grupa u karboksilne grupe što sprječava nastanak levoglukosana te se ostvaruje veće obogaćenje ugljikom, te samim time i bolja mehanička svojstva vlakana. [2]

2) Karbonizacija

Karbonizacija toplinski obrađenog celuloznog prekursora izvršava se u inertnoj atmosferi pri temperaturama od 1000°C do 1500°C u vremenskom intervalu manjem od 1 minute. Istraživači su isto tako primijenili nekolicinu aktivnih atmosfera kako bi karbonizirali vlakno, kao što su primjerice klorovodična kiselina i amonijak. Prilikom procesa bitno je da se vlakno drži napregnutim, jer se time povećava uređenost vlaknaste strukture te samim time poboljšavaju mehanička svojstva. Istezanjem vlakana prilikom karbonizacije isto tako se poboljšava Youngov modul koji raste sa 42GPa na 68GPa. [2]

3) Grafitizacija

Vlakna na bazi celuloze nakon toplinske obrade do 1500°C ne posjeduju željena eksploatacijska svojstva. Stoga je potrebno poboljšati mehanička svojstva vlakana na bazi celuloze kako bi postala eksploatacijski podobna. Poznato je da sva ugljična vlakna postaju „plastičnima“ pri temperaturama od oko 2000°C i da dolazi do ubrzanog razvoja grafitnih struktura duž vlakna. Unutar vlakana na bazi celuloze porastom temperature do 240°C gotovo u potpunosti se formira orijentirana tekstura vlakna. Daljnjom toplinskom obradom do karbonizacijske temperature 900°C do 1000°C postiže se tek mali, ograničen napredak u pogledu stupnja orijentiranosti vlakna. Općenito vlakna na bazi celuloze pokazuju jaku otpornost prema postizanju orijentirane strukture sve do temperature grafitizacije od 2000°C i iznad. Grafitizacijom koja se najčešće provodi iznad 2800°C, napregnuta vlakna postižu visoku vlačnu čvrstoću i visok Youngov modul uslijed formiranja orijentiranih grafitnih struktura duž vlakna. [2]

3) PREKURSORI OD RAZLIČITIH SMOLA (eng. Pitch)

Smola ili „Pitch“ je općeniti naziv za ter (nakatraniziranu substancu) koji je u čvrstom stanju pri sobnoj temperaturi, a može se dobiti iz jednog od nekoliko izvora:

- 1) Rafiniranjem nafte, obično pod nazivom bitumen ili asfalt u SAD-u
- 2) Razarajućom destilacijom ugljena
- 3) Prirodnog asfalta
- 4) Pirolizom PVC-a
- 5) Pirolizom prstenastih spojeva kao što su naftaleni i antraceni

Sam proces proizvodnje vlakana na bazi različitih smola sastoji se od 6 faza:

- 1) Priprema smola (eng. Pitch preparation)**
- 2) Predenje**
- 3) Stabilizacija**
- 4) Karbonizacija**
- 5) Grafitizacija**
- 6) Tretman površine**

1) Priprema smola

U ovoj pripremnoj fazi najvažnije je eliminirati prisutne nečistoće koje mogu biti u obliku krutih čestica ili gela. Sama prisutnost nečistoća bitno smanjuje vlačnu čvrstoću proizvedenog ugljičnog vlakna. Isto tako potrebno je ukloniti ugljikovodike niske molarne mase kako bi se olakšalo predenje. [2]

2) Predenje

Faza predenja je najteži dio proizvodnje vlakana iz razloga što je prekursor građen od molekula osjetljive viskoznosti što naročito dolazi do izražaja pri promjenama temperature. Iz tog razloga potrebna je precizna kontrola temperature i atmosfere prilikom prolaska vlakna kroz uređaj za predenje (eng. Spinneret). Druga poteškoća prilikom predenja je ta što je prekursor izrazito slab, krhak i sklon pucanju pa je samo namotavanje i razmotavanje vlakana u toj fazi jako teško. [2]

3) Stabilizacija

U ovoj fazi prethodno ispređen prekursor pokazuje loša svojstva te ga je potrebno kemijski tretirati kako bi postao pogodan za naknadnu karbonizaciju. To se najbolje postiže oksidacijskim procesom koristeći zrak, O_2 , mješavinu O_2/N_2 , ozon, NO, Cl_2 , SO_2 ili SO_3 iako se može i alternativno upotrijebiti i tekuća faza u obliku kiselina HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 ili $KMnO_4$. Ipak treba naglasiti da najjednostavniji, najjeftiniji i najpovoljniji medij za oksidaciju je zrak. Kontrola oksidacijskog procesa je izrazito važna jer ukoliko se pojavi vlakno koje nije dovoljno oksidirano, ostatak će djelomično termoplastično i u budućoj fazi karbonizacije pri višoj temperaturi doći će do otapanja te samim time velikog rizika da se vlakna međusobno spoje te na koncu dobit će se vlakno sa bitno smanjenom vlačnom čvrstoćom. Isto tako previše oksidirano vlakno postat će krhko, smanjit će mu se vlačna čvrstoća te će se svojstvo vlakna da se naknadno grafitizira smanjiti. [2]

4) Karbonizacija

Na samom početku procesa dolazi do značajnog gubitka na masi vlakna, stoga je povoljno primjenjivati nisko temperaturnu karbonizaciju kako bi se što više održala početna struktura vlakna. U normalnom slučaju 30 sekundi do 5 minuta u peći je dovoljno vremena, a najpogodniji tretman bi bio onaj u vremenskom intervalu od pola minute na $700^\circ C$ te potom pola minute na $900^\circ C$ u inertnoj N_2 atmosferi. Zadatak karbonizacije jest da se uklone atomi vodika, dušika, kisika i sumpora u obliku spojeva H_2O , CO_2 , CO, N_2 , SO_2 , CH_4 i H_2 kako bi preostali ugljikovi atomi prilikom grafitizacije tvorili usko povezanu formu ugljičnih kristala koji ostaju smješteni što je više moguće paralelno s uzdužnom osi vlakna te se na taj način dobilo što je moguće čvršće ugljično vlakno. [2]

5) Grafitizacija

Nakon karbonizacije, vlakno se dalje može toplinski obrađivati u visoko kontroliranoj inertnoj atmosferi u peći na temperaturama u rasponu od $2500-3500^\circ C$ postižući na taj način visoko orijentirane ugljične kristale paralelno uz uzdužnu os vlakna. Upravo postignutu strukturu vlakna čine kristalna područja koja nalikuju grafitu sa 3D rasporedom heksagonalne kristalne strukture i nekristalna područja sa 2D strukturom.

6) Tretman površine

Na kraju procesa vlakna nemaju adekvatnu površinu koja bi prijanjala uz smole ili ovisno o primjeni neke druge materijale s kojima bi tvorili kompozit. Oksidiranjem površine postižu se znatno bolja vezivna svojstva. Vlakna se izlažu utjecaju zraka, ugljičnog dioksida i ozona ili se uranjaju u dušičnu kiselinu ili otopinu natrijevog hipoklorita. Površinski tretman mora se pažljivo kontrolirati kako bi se izbjegao nastanak defekata najčešće rupica na površini što bi uzrokovalo znatno oslabljivanje vlakna. [2]

Klasifikacija ugljičnih vlakana prema mehaničkim karakteristikama

Prema osnovnim mehaničkim karakteristikama ugljična se vlakna klasificiraju kao HM (visokog modula elastičnosti), HS (visoke čvrstoće) i IM (umjerenog modula elastičnosti) te se uz te tri glavne skupine ponekad koristi oznaka UHM (vrlo visoki modul elastičnosti). Vlakna dobivena iz različitih smola imaju generalno viši modul elastičnosti ali i nižu tlačnu i vlačnu čvrstoću u odnosu na vlakna dobivena iz PAN-a te su isto tako više porozna što dodatno utječe na njihovu čvrstoću. Vlakna na bazi različitih smola prosječnog su promjera od $10\mu\text{m}$ do $11\mu\text{m}$ za razliku od vlakana na bazi PAN-a čiji promjer iznosi $5\mu\text{m}$ do $10\mu\text{m}$. U poprečnom presjeku, ugljična vlakna mogu imati radijalni oblik (bazalne ravnine su radijalno usmjerene), oblik koncentričnih slojeva (bazalne ravnine su koncentrične), transverzalno izotropni ili jezgru omeđenu vanjskom ljuskom (najčešći oblik karakterističan za vlakna dobivena iz PAN-a). [4]

Prema krutosti ugljična se vlakna mogu podijeliti u četiri skupine:

- 1) Standardnog modula elastičnosti (220 GPa ili 220000 N/mm^2)
- 2) Srednjeg ili prijelaznog modula elastičnosti (240 GPa ili 240000 N/mm^2)
- 3) Visokog modula elastičnosti (300 GPa ili 300000 N/mm^2)
- 4) Ultra visokog modula elastičnosti (450 GPa ili 450000 N/mm^2)

4. Usporedba svojstava ugljičnih vlakana sa drugim kompozitnim materijalima

Usporedba vlačne čvrstoće, modula elastičnosti i gustoće ugljičnih, aramidnih i staklenih vlakana

Tablica 1. Karakteristična svojstva vlakana [4]

Materijal	Vlačna čvrstoća N/mm ²	Modul elastičnosti N/mm ²	Gustoća g/cm ³
Ugljična vlakna			
SM	3600	228 000	1.74
IM	7100	294 000	1.82
UHM	3100	966 000	2.18
Aramidna vlakna			
LM	3000	70 000	1.39
IM	3100	121 000	1.45
HM	3500	179 000	1.47
Staklena vlakna			
E-vlakno	3100-3800	76 000-79 000	2.54
S-vlakno	4400	88 000-91 000	2.48
Kvarc	3400	69 000	2.15

LM-niski modul elastičnosti

SM-standardni modul elastičnosti

IM-srednji modul elastičnosti

HM-visoki modul elastičnosti

UHM-ultravisoki modul elastičnosti

U tablici 1. prikazana su mehanička svojstva vlaknastih ojačala. Primjećujemo kako su ugljična vlakna srednjeg modula elastičnosti superiorna u pogledu vlačne čvrstoće (dobivena iz PAN-a). UHM ugljična vlakna (dobivena iz različitih smola) odskoču značajno u pogledu modula elastičnosti u usporedbi sa ostalim vlaknima, dok aramidna vlakna posjeduju najnižu gustoću. [4]

Zapaljivost i termička razgradnja

Aramidna i ugljična vlakna mogu se koristiti na visokim temperaturama, te se učestalo primjenjuju pri izradi zaštitne odjeće ili tkanina koje će pri eksploataciji biti u blizini vatre. Staklena vlakna pokazuju nešto lošija svojstva pri povišenim temperaturama, no isto tako se masovno primjenjuju za izradu vatrootpornih zastora, te općenito u onim dijelovima objekata koji bi eventualno prvotno mogli biti izloženi vatri. Upotrebom staklenih vlakana u ovom slučaju značajno bi se smanjili troškovi, koji bi korištenjem aramidnih ili ugljičnih vlakana bili znatno viši. [3]

Električna vodljivost

U pogledu električne vodljivosti, ugljična su vlakna definitivno superiornija iz razloga što u usporedbi s aramidnim i staklenim vlaknima jedina provode struju. Iz tog razloga treba pri korištenju ugljičnih vlakana obratiti pozornost na galvansku koroziju ukoliko su u doticaju sa drugim metalnim dijelovima. [3]

UV degradacija

U prisutnosti sunčevog svjetla te općenito UV okoliša najlošijima su se pokazala aramidna vlakna koja pokazuju znakove degradacije, dok su ugljična i staklena vlakna znatno otpornija u ovom pogledu. Generalno, teško je raditi usporedbu u ovom području ne uzevši pritom u obzir smolu s kojom tvore kompozit. Epoksidna smola je znatno sklonija degradaciji ako je izložena sunčevom svjetlu, te samim time više gubi na čvrstoći u usporedbi sa poliesterskom ili vinilesterskom smolom. No isto tako treba uzeti u obzir da su poliesterska i vinilesterska smola općenito znatno slabije od epoksidne smole. [3]

Otpornost na umor materijala

Što se dinamičke izdržljivosti aramidna vlakna su daleko najbolja. Staklena vlakna nalazimo negdje u sredini, dok su ugljična vlakna u ovom pogledu na zadnjem mjestu. Dakako, sve ovisi o strukturi vlakana, no u generalnom pogledu ugljična vlakna pretendiraju pucanju bez unaprijed vidljivih znakova što je bitan nedostatak. [3]

Otpornost na koroziju

Aramidna vlakna pokazuju jaku osjetljivost na jake kiseline, baze i na neke oksidanse kao što je natrijev hipoklorit. Primjerice, regularni klorni izbjeljivač ili vodikov peroksid se ne mogu upotrijebiti na aramidnim vlaknima. Ugljična i staklena vlakna su u ovom pogledu superiorna i veoma stabilna u pogledu korozijske postojanosti. Pozornost treba obratiti na osjetljivost epoksidne matrice koja se najčešće koristi u kombinaciji sa ugljičnim vlaknima kako ne bi došlo do neočekivane štete u pogledu kemijske postojanosti. [3]

Prianjanje uz matricu

Kako bi svojstva ugljičnih, staklenih i aramidnih vlakana došla do izražaja, potrebno je da što bolje prijanjaju uz matricu, najčešće epoksidnu. Sposobnost vlakana da prijanjaju uz matricu od izrazitog je značaja. Dok ugljična i staklena vlakna veoma dobro prijanjaju uz epoksidnu matricu kod aramidnih vlakana to nije slučaj. Aramidna vlakna sklona su apsorpiranju vode što loše utječe na prijanjivost uz smolu te samim time kompozit značajno gubi na čvrstoći. [3]

U tablici 2. prikazani su osnovni kriteriji pri odabiru određenog vlakna. Ovisno o uvjetima eksploatacije i financijskim mogućnostima kupac se odlučuje za pojedina vlakna.

Tablica 2. Kriteriji za odabir vlakana [3]

	Staklena vlakna	Aramidna vlakna	Ugljična vlakna
Cijena	Niska	Srednja	Visoka
Specifična čvrstoća	Slaba	Odlična	Odlična
Vlačna čvrstoća	Odlična	Odlična	Odlična
Tlačna čvrstoća	Dobra	Slaba	Odlična
Krutost	Dovoljna	Dobra	Odlična
Otpornost na umor materijala	Vrlo dobra	Odlična	Dobra
Otpornost na abraziju	Dobra	Odlična	Dobra
Električna vodljivost	-	-	Vrlo dobra
Toplinska otpornost	Odlična	Dobra	Odlična
Otpornost na vlagu	Dobra	Dovoljna	Dobra
Prianjanje uz matricu	Odlična	Dovoljna	Odlična
Otpornost na koroziju	Odlična	Dovoljna	Odlična

Iz tablice 2. vidimo da su ugljična vlakna superiornija u odnosu na staklena i aramidna vlakna izuzevši otpornost na abraziju i dinamičku izdržljivost. Isto tako njihova cijena je iznimno visoka, znatno viša od staklenih i aramidnih vlakana.

4.1. Prednosti i nedostaci primjene ugljičnih vlakana kao ojačala kompozita

Glavne prednosti ugljičnih vlakana su:

- 1) Visoka čvrstoća
- 2) Niska gustoća, mala masa
- 3) Visok modul elastičnosti, posebno vlakna na bazi različitih smola
- 4) Dobra termička stabilnost u prisutnosti zraka
- 5) Niski koeficijent termičke ekspanzije
- 6) Odlična otpornost na puzanje
- 7) Dobra kemijska otpornost
- 8) Biokompatibilni

Nedostaci su:

- 1) Visoka cijena
- 2) Tlačna čvrstoća je niža od vlačne čvrstoće i vlakna većeg promjera ne pružaju poboljšanje tlačnih svojstava
- 3) Slaba otpornost na udar kompozita
- 4) Oksidira na zraku pri temperaturama iznad 450° C
- 5) Anizotropna svojstva u uzdužnom i okomitom smjeru djelovanja sile na vlakno
- 6) Visoki troškovi proizvodnje
- 7) Slaba mogućnost recikliranja

Mogućnosti recikliranja ugljičnih vlakana

Jedan od možemo reći najvećih nedostataka uz cijenu kod ugljičnih vlakana vezan je uz recikliranje. Kada se tipični auto pokvari, njegove čelične komponente mogu se rastaliti i ponovno primijeniti za izradu novog auta ili građevine. Mehanička svojstva recikliranog čelika u tom slučaju neće značajno ili uopće opadati. Ugljična vlakna se ne mogu rastaliti, i isto tako se jako teško recikliraju. Ukoliko se recikliraju, potrebno je potrošiti goleme količine energije i novaca, te reciklirana ugljična vlakna ne posjeduju ni približna mehanička svojstva kakva su posjedovala u prvotnom stanju. Stoga se u ulozi ojačala primjenjuju samo jedanput. Iako se diljem svijeta o ugljičnim vlaknima govori u superlativima, prvenstveno zbog izrazitih mehaničkih svojstava, eksploatacijske izdržljivosti i sigurnosti, male mase pa samim time smanjene potrošnje goriva što direktno utječe na smanjenje emisije CO₂ i drugih štetnih plinova što je pozitivno sa strane ekološkog aspekta, zbog slabe mogućnosti recikliranja se s druge strane gomila otpad. Prema nekim izvorima u 2011. godini ukupno je u svijetu obrađeno oko 40 000 tona ugljičnih vlakana a prema nekim predviđanjima do 2020. godine zahtjevi industrije za ugljičnim vlaknima trebali bi iznositi nešto više od 150 000 tona. Zadnjih godina pokrenut je projekt pod nazivom Fibercycle od strane nekoliko tvrtki i sveučilišta iz Leedsa s ciljem iskorištavanja otpada koji nastaje pri obradi ugljičnih vlakana, odnosno nastoje se proizvesti dovoljno dugačke niti iz kojih bi se naknadno dobivala tkana ojačala. Prema informacijama koje su do sada poznate istraživači su uspjeli stvoriti kompozit (CFRP) iz otpada koji ima udio od 50% ugljičnih vlakana i 50% polietilen tereftalata (PET) te kao takav ima oko 50% vlačne čvrstoće i 90% modula elastičnosti koju posjeduju ugljična vlakna. Trenutno se radi na razvoju jeftinijih varijanti materijala na bazi ugljična vlakna/epoksidna smola koristeći reciklirana ugljična vlakna. Prema tvrdnjama istraživača novo razvijeni materijali imaju znatno manji utjecaj na okoliš iz razloga što se koristi materijal koji je već proizveden, te nema potrebe za potrošnjom energije kako bi dobili nova ugljična vlakna, a uz to osigurano je zbrinjavanje istih koja bi inače završila kao otpad. Dobiveni kompozit mogao bi se primijeniti u automobilskoj industriji, aeronautici, sportu, medicini i u području energetike. Međutim, ideja je još uvijek u procesu razvoja i nije u potpunosti realizirana i na to sve treba gledati sa određenom „rezervom“. Trenutno se reciklirana vlakna koriste za znatno manje, ne opterećene dijelove kao što su to najčešće zaštitne futrole za mobitele, okvir od laptopa ili za rešetkasti držač boce kod bicikla. [5]

5. Eksperimentalni dio

Zadatak eksperimentalnog dijela bio je izraditi uzorke polimernih kompozita s poliesterskom matricom i ojačalima od ugljičnih odnosno staklenih vlakana. Naknadno je bilo potrebno ispitati i usporediti dobivene vrijednosti u pogledu vlačne čvrstoće, savojne čvrstoće, tvrdoće i žilavosti.

Na samom početku eksperimentalnog dijela za izradu kompozitnih ploča dimenzija 22x22 cm korištena su tkana ojačala od ugljičnih odnosno staklenih vlakana u kombinaciji sa poliesterskom smolom.

Tkana ojačala su prethodno izrezana na tražene dimenzije, te im je izmjerena masa. U 276 grama poliesterske smole dodalo se 2.5 grama katalizatora kako bi se pospješilo naknadno otvrdnjavanje. Masa 3 sloja tkanog ojačala od staklenih vlakana iznosila je 61.5 grama, dok je masa 3 sloja tkanog ojačala od ugljičnih vlakana iznosila 30.8 grama. Nakon što im je izmjerena masa, pripremljena su dva kalupa sa staklenim pločama i posuda sa poliesterskom smolom te je izrada kompozita mogla započeti.



Slika 3. Oprema za izradu kompozitnih ploča

Staklene ploče su prvo premazane voskom, te su se naknadno na jednu ploču dodavala tkana ojačala od staklenih vlakana, dok su se na drugu ploču dodavala tkana ojačala od ugljičnih vlakana formirajući tako slojeviti kompozit uz dodatak poliesterske smole kao što je prikazano na slikama.4 i 5.



Slika 4. Izrada kompozita od ugljičnih vlakana i PE smole



Slika 5. Izrada kompozita od staklenih vlakana i PE smole

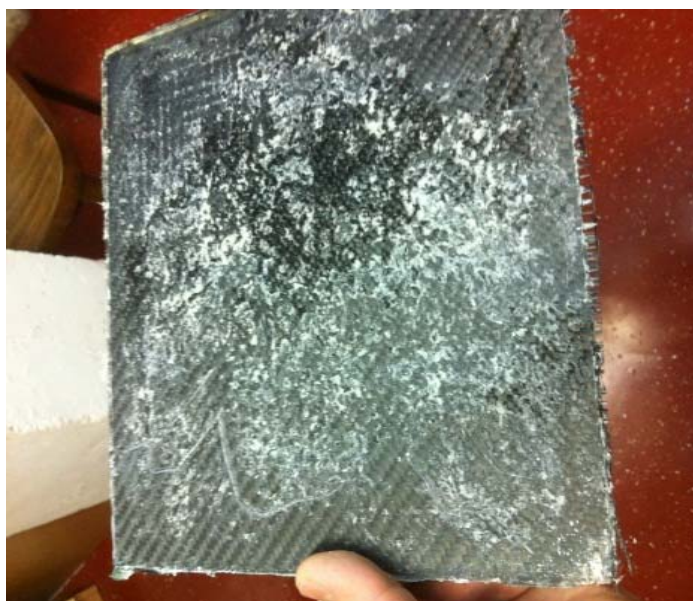
Na kraju postupka kada su iskorištena po tri tkana ojačala od staklenih odnosno ugljičnih vlakana sa gornje strane su dodane po dvije staklene ploče na koje su postavljeni utezi mase 2 kg kako bi se vlakna što bolje natopila sa smolom i kako bi se što je više moguće izbjeglo formiranje zračnih mjehurića unutar kompozita što bi dovelo do znatno lošijih mehaničkih svojstava.



Slika 6. Otvrđnjavanje kompozitnih ploča

Nakon što su postavljeni utezi na ploče, potrebno je bilo pričekati 40-ak sati kako bi poliesterska smola sa dodatkom katalizatora što više otvrdnula.

Nakon otvrdnuća poliesterske smole dobivene su kompozitne ploče ojačane staklenim odnosno ugljičnim vlaknima.



Slika 7. Kompozitna ploča ojačana ugljičnim vlaknima



Slika 8. Kompozitna ploča ojačana staklenim vlaknima

Naknadno je uslijedila izrada epruveta potrebnih za ispitivanje mehaničkih svojstava. Epruvete su uzorci normiranog oblika i dimenzija. Veličina epruveta određena je prema normama ovisno o ispitivanom mehaničkom svojstvu. Epruvete su se izrađivale pomoću stroja za rezanje. Ispitivanja mehaničkih svojstava napravljena su u Laboratoriju za nemetale, te u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

5.1. Ispitivanje vlačne čvrstoće

U uvjetima normalnoga jednoosnog vlačnog statičkog naprezanja, osnovna mehanička svojstva određuju se statičkim vlačnim pokusom. Ispitivanje se provodi na kidalicama ili univerzalnim ispitivalicama na kojima se epruvete kontinuirano vlačno opterećuju do loma. Pri ispitivanju se kontinuirano mjere sila i produljenje epruvete. Dimenzije epruveta određene su u skladu s normom HRN EN ISO 3167. [6]

Ispitna epruveta opteretila se silom i za svaku ispitnu epruvetu očitano je odgovarajuće produljenje za sile opterećenja. U trenutku loma epruvete, očitana je maksimalna sila. Od svakog uzorka ispitano je 5 epruveta, a dobiveni rezultati uvršteni su u tablice, te iskorišteni za izračun vlačne čvrstoće i modula elastičnosti.

Vlačna čvrstoća računa se prema izrazu:

$$R_m = \frac{F_{max}}{S_0}, \text{ N/mm}^2 \quad (1)$$

gdje je:

R_m – vlačna čvrstoća, N/mm²

F_{max} – maksimalna sila opterećenja, N

S_0 – površina početnog poprečnog presjeka, mm²

Modul elastičnosti računa se prema izrazu:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad \text{N/mm}^2 \quad (2)$$

gdje je:

E – modul elastičnosti, N/mm²

σ – naprezanje, N/mm²

ε – produljenje, mm/mm

Vrijednost istežanja nakon loma epruvete određuje se izrazom:

$$\varepsilon = \frac{L_U - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L_U}{L_0}, \quad \text{mm/mm} \quad (3)$$

gdje je:

ΔL_u – produljenje, mm

L_0 – početna duljina epruvete, mm

Prije ispitivanja su pomičnim mjerilom izmjerene dimenzije epruveta (širina i debljina) od staklenih i ugljičnih vlakana.

Tablica 3. Dimenzije epruveta ojačanih staklenim vlaknima

REDNI BROJ EPRUVETE					
	1	2	3	4	5
b [mm]	10.44	10.30	10.10	10.86	10.38
h [mm]	1.66	1.56	1.64	1.56	1.60
So [mm²]	17.33	16.07	16.56	16.94	16.61

Tablica 4. Dimenzije epruveta ojačanih ugljičnim vlaknima

REDNI BROJ EPRUVETE					
	1	2	3	4	5
b [mm]	10.30	10.20	10.34	10.48	10.32
h [mm]	1.10	1.08	1.08	1.08	1.14
So [mm²]	11.33	11.07	11.17	11.32	11.76



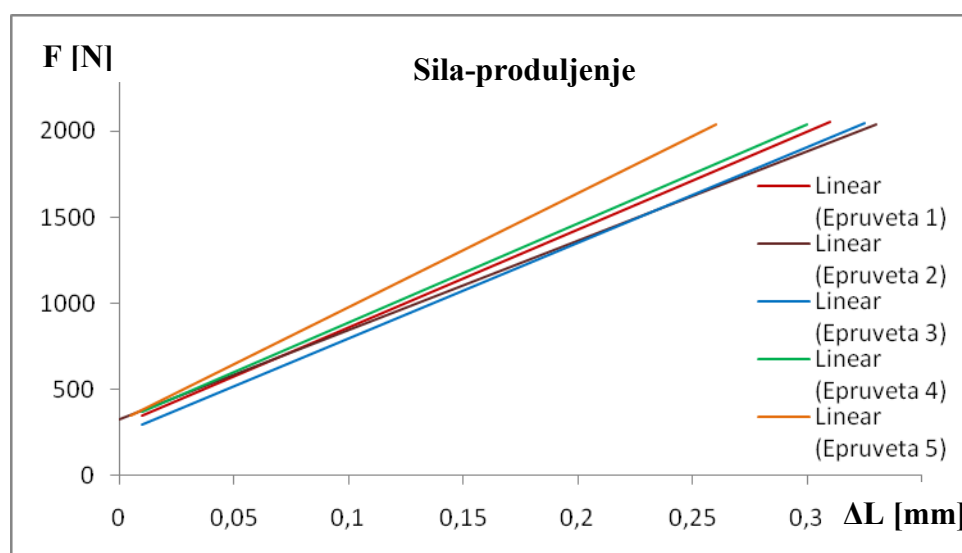
Slika 9. Kidalice na kojima je izvršeno ispitivanje

Za ispitne epruvete uzoraka od staklenih i ugljičnih vlakana opterećenje je iskazano u u N. Očitavala su se produljenja za svakih 200 N.

U tablici 5. prikazana su produljenja epruveta ojačanih staklenim vlaknima u ovisnosti o sili pri statičkom vlačnom pokusu. Vrijednosti sila i produljenja popraćene su naknadno dijagramom na slici 10.

Tablica 5. Produljenja epruveta ojačanih staklenim vlaknima pri opterećenjima

REDNI BROJ EPRUVETE					
	1	2	3	4	5
F [N]	ΔL [mm]				
200	0,01	0	0,01	0,01	0,005
400	0,017	0,02	0,025	0,015	0,01
600	0,05	0,04	0,06	0,04	0,035
800	0,08	0,08	0,095	0,07	0,065
1000	0,115	0,12	0,13	0,11	0,095
1200	0,15	0,16	0,17	0,15	0,13
1400	0,19	0,2	0,205	0,19	0,16
1600	0,23	0,25	0,24	0,22	0,19
1800	0,27	0,29	0,285	0,265	0,23
2000	0,31	0,33	0,325	0,3	0,26
F max [N]	3160	3580	3660	3860	4200
Rm [N/mm²]	182,34	222,78	221,01	227,86	252,86

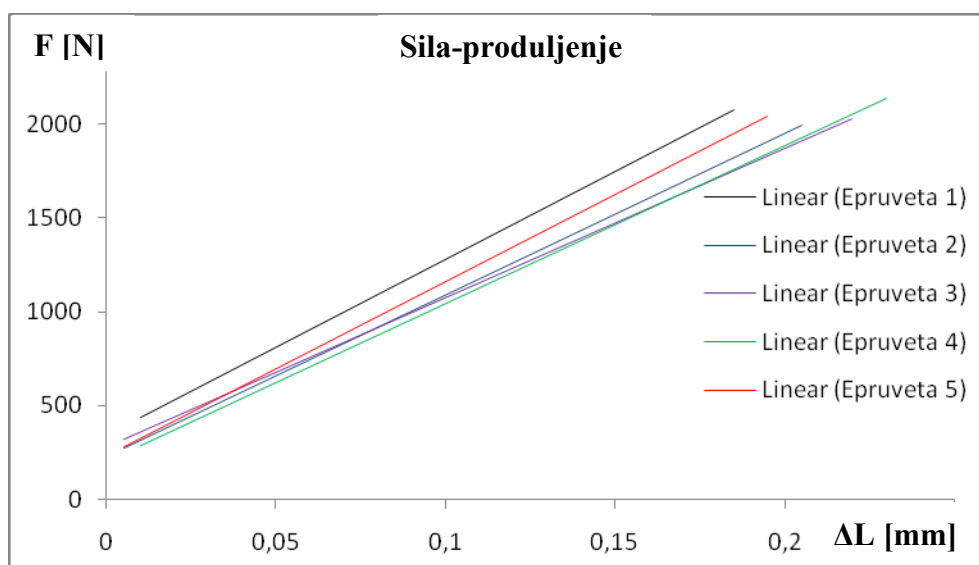


Slika 10. Dijagram sila-produljenje za epruvete ojačane staklenim vlaknima

U tablici 6. prikazana su produljenja epruveta ojačanih ugljičnim vlaknima u ovisnosti o sili pri statičkom vlačnom pokusu. Vrijednosti sila i produljenja popraćene su naknadno dijagramom na slici 11.

Tablica 6. Produljenja epruveta ojačanih ugljičnim vlaknima pri opterećenjima

REDNI BROJ EPRUVETE					
	1	2	3	4	5
F[N]	ΔL [mm]				
200	0,01	0,005	0,005	0,01	0,005
400	0,01	0,015	0,02	0,025	0,02
600	0,02	0,035	0,035	0,045	0,035
800	0,035	0,07	0,055	0,07	0,06
1000	0,06	0,09	0,075	0,09	0,075
1200	0,085	0,11	0,12	0,115	0,105
1400	0,11	0,135	0,145	0,14	0,125
1600	0,135	0,16	0,165	0,16	0,145
1800	0,155	0,185	0,19	0,18	0,17
2000	0,185	0,205	0,22	0,23	0,195
F max [N]	4340	4500	4540	4060	5240
Rm[N/mm²]	383,05	406,5	406,45	358,66	445,58



Slika 11. Dijagram sila-produljenje za epruvete ojačane ugljičnim vlaknima

U tablici 7. generalno su prikazana mehanička svojstva kompozita ojačanih staklenim odnosno ugljičnim vlaknima. Za izmjerene i izračunate vrijednosti svih uzoraka pojedinog kompozita uzeta je aritmetička sredina pomoću koje je na kraju dana usporedb

Tablica 7. Prikaz mehaničkih svojstava kompozita ojačanog staklenim odnosno ugljičnim vlaknima

Uzorak	Kompozit ojačan staklenim vlaknima			Kompozit ojačan ugljičnim vlaknima		
	Fmax[N]	So[mm ²]	Rm[N/mm ²]	Fmax[N]	So[mm ²]	Rm[N/mm ²]
1	3160	17.33	182.34	4340	11.33	383.05
2	3580	16.07	222.78	4500	11.07	406.5
3	3660	16.56	221.01	4540	11.17	406.45
4	3860	16.94	227.86	4060	11.32	358.66
5	4200	16.61	252.86	5240	11.76	445.58
\bar{x}	3692	16.70	221.01	4536	11.33	400.35

Ispitivanje vlačne čvrstoće pokazalo je kako je za kompozit ojačan staklenim vlaknima bila potrebna maksimalna sila od 3692 N kako bi došlo do loma epruvete, dok je kod kompozita ojačanog ugljičnim vlaknima maksimalna sila potrebna za lom epruvete iznosila 4536 N što je oko 18% veća vrijednost u usporedbi sa kompozitom ojačanog staklenim vlaknima. Ploština poprečnog presjeka kompozita ojačanog ugljičnim vlaknima iznosi 11.33 mm² što je oko 32% manja vrijednost u usporedbi sa staklenim vlaknima. Za računanje vlačne čvrstoće bilo je potrebno podijeliti maksimalnu silu sa površinom početnog poprečnog presjeka. Uzevši u obzir da je maksimalna sila potrebna za lom kod kompozita ojačanog ugljičnim vlaknima veća uz pritom manju površinu početnog poprečnog presjeka u usporedbi sa kompozitom ojačanog staklenim vlaknima zaključujemo kako će isti pokazati bitno veću vrijednost vlačne čvrstoće. Izračunata vrijednost vlačne čvrstoće za kompozit ojačan ugljičnim vlaknima iznosi oko 400 N/mm², što je 45 % veća vrijednost u usporedbi sa dobivenih 221 N/mm² kod kompozita ojačanog staklenim vlaknima.

5.2. Ispitivanje savojne čvrstoće



Slika 12. Trotočkasto ispitivanje na kidalici

Oblici i dimenzije epruveta ovise o vrsti materijala koji se ispituje, a one mogu biti okrugla ili četvrtasta poprečnog presjeka. U radu su se ispitivale epruvete četvrtasta poprečnog presjeka i to trotočkastim ispitivanjem, najčešće primjenjivanim ispitivanjem. Pri takvom ispitivanju epruveta se opterećuje u sredini raspona savojnom silom F_s , pa je na tom mjestu maksimalni savojni moment M_{smax} . Za svaki uzorak mjerio se odgovarajući progib za sile opterećenja. Epruveta se opterećivala sve do loma pri maksimalnoj sili.

Savojna čvrstoća izračunava se izrazom (vrijedi za trotočkasto ispitivanje) :

$$R_{ms} = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4)$$

gdje je:

R_{ms} – savojna čvrstoća, N/mm²

F_{max} – sila opterećenja, N

L – razmak između oslonaca, mm

b – širina ispitnog uzorka, mm

h – debljina ispitnog uzorka, mm

Sukladno normi HRN EN ISO 14125/2005 ispitano je po pet epruveta svakog uzorka. Ispitivanje se provodilo bilježenjem progiba epruveta prilikom određenog opterećenja što je prikazano u tablicama 8. i 9. Razmak među osloncima iznosio je 34 mm za epruvete od staklenih i 25 mm za epruvete od ugljičnih vlakana.

Prije ispitivanja su pomičnim mjerilom izmjerene dimenzije epruveta (širina i debljina) od staklenih i ugljičnih vlakana.

Tablica 8. Dimenzije epruveta ojačanih staklenim vlaknima

REDNI BROJ EPRUVETE					
	1	2	3	4	5
b [mm]	15.30	14.28	14.88	15.64	15.38
h [mm]	1.74	1.72	1.64	1.58	1.72
So [mm²]	26.62	24.56	24.40	24.71	26.45

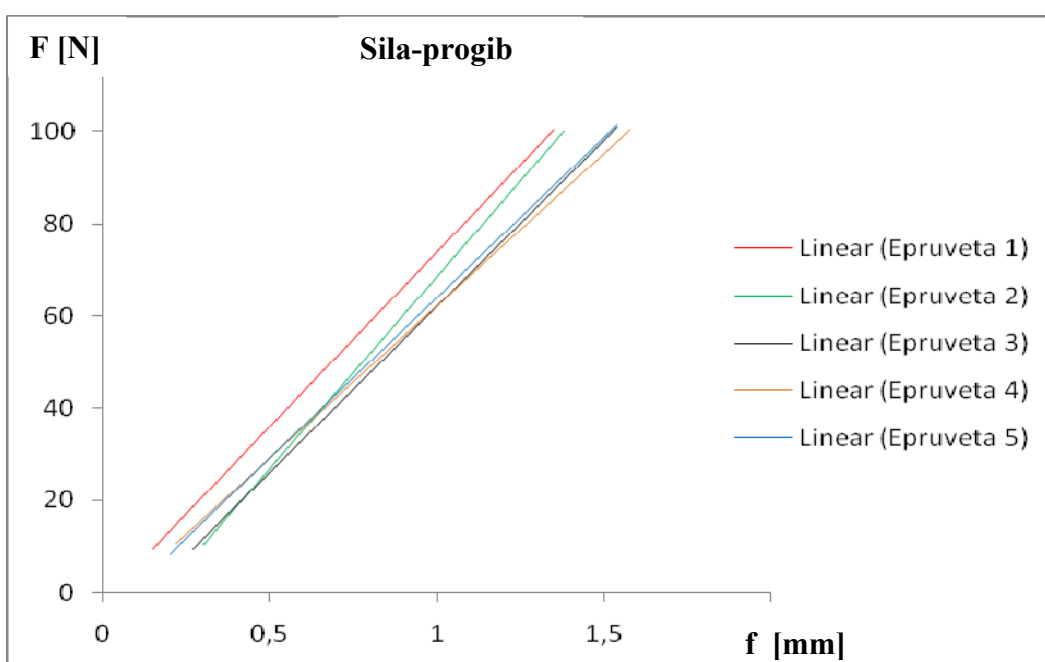
Tablica 9. Dimenzije epruveta ojačanih ugljičnim vlaknima

REDNI BROJ EPRUVETE					
	1	2	3	4	5
b [mm]	15.50	15.66	15.46	15.76	15.74
h [mm]	1.18	1.36	1.15	1.32	1.34
So [mm²]	18.29	21.29	17.78	20.80	21.09

U tablicama 10. i 11. zabilježeni su progibi u ovisnosti o opterećenju za uzorke od staklenih odnosno ugljičnih vlakana. Provedeno je ispitivanje na kidalici u intervalu od 0 do 950 N, a progibi su očitavani po deset puta u razmaku opterećenja od 10 N. Vrijednosti progiba i opterećenja popraćene su dijagramima na slikama 13. i 14.

Tablica 10. Progibi epruveta ojačanih staklenim vlaknima pri opterećenjima

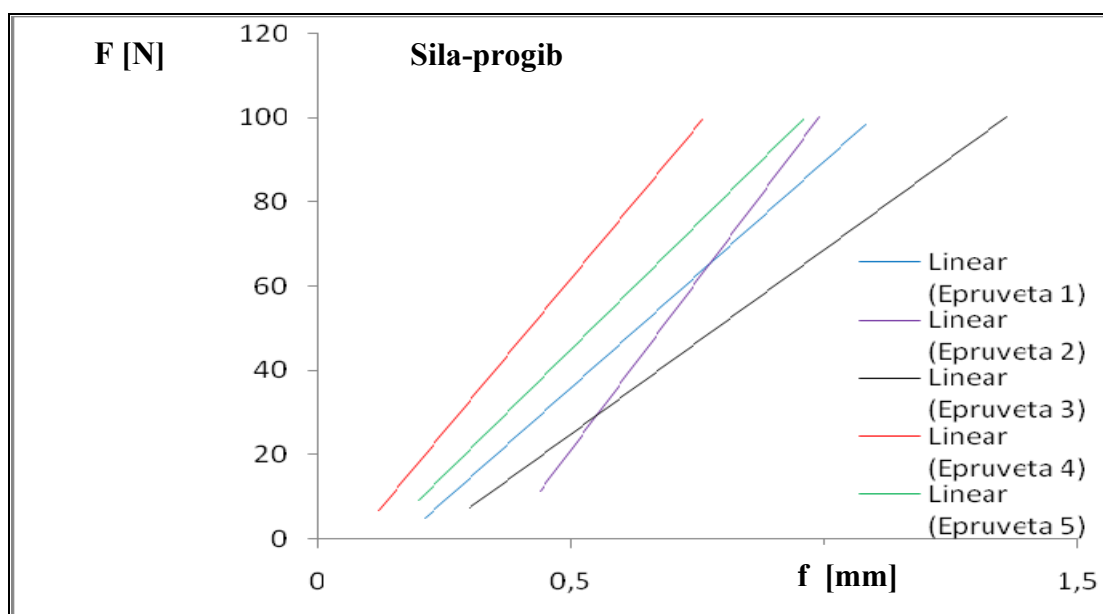
REDNI BROJ EPRUVETE					
F [N]	1	2	3	4	5
Δf [mm]					
10	0,15	0,3	0,27	0,22	0,2
20	0,3	0,42	0,44	0,36	0,4
30	0,43	0,53	0,55	0,5	0,51
40	0,55	0,65	0,67	0,64	0,67
50	0,66	0,78	0,84	0,85	0,8
60	0,82	0,91	0,98	0,97	0,94
70	0,94	1,01	1,1	1,11	1,08
80	1,06	1,13	1,25	1,27	1,22
90	1,23	1,26	1,38	1,42	1,36
100	1,35	1,38	1,54	1,58	1,54
F max[N]	336	264	228	220	300
Rms[N/mm ²]	369,95	318,71	290,55	287,37	336,26



Slika 13. Dijagram sila-progib za epruvete ojačane staklenim vlaknima

Tablica 11. Progibi epruveta ojačanih ugljičnim vlaknima pri opterećenjima

REDNI BROJ EPRUVETE					
F [N]	1	2	3	4	5
	Δf [mm]				
10	0,21	0,44	0,3	0,12	0,2
20	0,35	0,51	0,45	0,22	0,29
30	0,46	0,55	0,57	0,29	0,38
40	0,57	0,61	0,7	0,36	0,46
50	0,66	0,66	0,8	0,43	0,55
60	0,74	0,74	0,9	0,49	0,62
70	0,81	0,8	1	0,55	0,7
80	0,89	0,88	1,12	0,62	0,79
90	0,99	0,93	1,24	0,69	0,88
100	1,08	0,99	1,36	0,76	0,96
F max [N]	216	280	197	260	202
Rms [N/mm ²]	375,31	486,52	425,28	355,06	268,21



Slika 14. Dijagram sila-progib za epruvete ojačane ugljičnim vlaknima

Analizirajući tablicu 12. uočavamo neočekivano dobivene vrijednosti maksimalne sile kod uzoraka ojačanih staklenim vlaknima. Srednja vrijednost maksimalne sile kod kompozita ojačanog staklenim vlaknima u ovom slučaju je veća za oko 15 % u odnosu na srednju vrijednost maksimalne sile kod kompozita ojačanog ugljičnim vlaknima. Obrazloženje dobivenog rezultata jest u poprečnom presjeku ispitnih uzoraka. Naime, srednja vrijednost ploštine poprečnog presjeka kompozita ojačanog ugljičnim vlaknima manja je za oko 20% u usporedbi sa ploštinom poprečnog presjeka kompozita ojačanog staklenim vlaknima. Upravo zbog toga što su ploštine manje, iz izraza (4) proizlazi da su time vrijednosti savojnih čvrstoća uzoraka ojačanih ugljičnim vlaknima očekivano veće u odnosu na uzorke ojačane staklenim vlaknima.

Tablica 12. Prikaz mehaničkih svojstava kompozita ojačanog staklenim odnosno ugljičnim vlaknima

Uzorak	Kompozit ojačan staklenim vlaknima			Kompozit ojačan ugljičnim vlaknima		
	Fmax[N]	So[mm ²]	Rms[N/mm ²]	Fmax[N]	So[mm ²]	Rms[N/mm ²]
1	336	26.62	369.95	216	18.29	375.31
2	264	24.56	318.71	280	21.29	486.52
3	228	24.40	290.55	197	17.78	425.28
4	220	24.71	287.37	260	20.80	355.06
5	300	26.45	336.26	202	21.09	268.21
\bar{x}	269.6	25.348	320.57	231	19.85	381.97

Srednja vrijednost savojne čvrstoće kod uzorka ojačanog staklenim vlaknima iznosi 320.57 N/mm² i manja je za oko 16 % u usporedbi sa srednjom vrijednošću savojne čvrstoće kod uzorka ojačanog ugljičnim vlaknima koja iznosi 381.97 N/mm².

5.3. Ispitivanje žilavosti



Slika 15. Ispitivanje žilavosti na Charpy-evom batu

Ispitivanje se izvodilo na Charpy-evom batu prema normi HRN EN ISO 179 – 1. Prema normi razmak među osloncima iznosi 62 mm. Uzorak epruvete stavlja se na oslonce, te se spušta bat sa određene visine i lomi je. Sa uređaja se očitava količina energije, izražena u Joulima [J] koja je potrebna za lom epruvete. Udarni rad loma (žilavost) računa se prema izrazu:

$$A_{cv} = \frac{E_c}{b \cdot h} \cdot 10^3, \quad [\text{kJ/m}^2] \quad (5)$$

gdje je:

E_c – energija loma, J

b – širina ispitnog uzorka, mm

h – debljina ispitnog uzorka, mm

Mehaničko svojstvo udarnog rada loma izražava se po površini poprečnog presjeka. U tablicama 13. i 14. prikazani su rezultati mjerenja udarnog rada loma za sve ispitne uzorke ispitivanih kompozita. Navedene su širina i debljina ispitnog uzorka, očitane količine energije potrebne za lom ispitnog uzorka, te konačno udarni rad loma.

Tablica 13. Rezultati mjerenja udarnog rada loma uzorka ojačanog staklenim vlaknima

REDNI BROJ EPRUVETE	b [mm]	h [mm]	So[mm ²]	Ec [J]	Acu[kJ/m ²]
1	10,2	1,74	17,75	1,77	99,56
2	10,26	1,58	16,21	1,47	90,68
3	10,46	1,76	18,41	1,67	90,71
4	10,2	1,56	15,91	1,47	92,38
5	9,92	1,56	15,48	1,33	85,94
\bar{x}	10,21	1,64	16,74	1,54	91,85

Tablica 14. Rezultati mjerenja udarnog rada loma uzorka ojačanog ugljičnim vlaknima

REDNI BROJ EPRUVETE	b [mm]	h [mm]	So[mm ²]	Ec [J]	Acu[kJ/m ²]
1	10,02	1,20	12,02	0,74	61,17
2	10,05	1,18	11,86	0,77	65,33
3	9,96	1,32	13,15	0,66	49,97
4	10,22	1,20	12,26	0,72	54,73
5	10,32	1,28	13,21	0,76	57,90
\bar{x}	10,11	1,24	12,54	0,73	57,82

Udarni rad loma kompozita ojačanog sa staklenim vlaknima veći je u odnosu na kompozit ojačan ugljičnim vlaknima. U obzir treba uzeti da je srednja vrijednost ploštine poprečnog presjeka kompozita ojačanog staklenim vlaknima oko 25 % veća u usporedbi sa ploštinom poprečnog presjeka kompozita ojačanog ugljičnim vlaknima. Iz tog razloga srednja vrijednost energije potrebne za lom kompozitnog uzorka ojačanog staklenim vlaknima otprilike je dvostruko veća u odnosu na kompozit ojačan ugljičnim vlaknima. Iz izraza (5) će u nastavku proizaći oko 40 % veća vrijednost udarnog rada loma kompozita ojačanog staklenim vlaknima u usporedbi sa kompozitom ojačanog ugljičnim vlaknima.

5.4. Ispitivanje tvrdoće



Slika 16. Ispitivanje tvrdoće na uređaju Zwick 3106

Tvrdoća je fizikalno svojstvo materijala, odnosno otpor kojim se suprotstavlja neko tijelo ka prodiranju drugog tvrdog tijela u njegovu površinu. Ispitivanje tvrdoće neznatno oštećuje površinu ispitivanog predmeta, pa se uvjetno može svrstati među nerazorna ispitivanja. Za samo ispitivanje ne treba izraditi posebnu epruvetu. [7]

Tvrdoća je mjerena sukladno normi EN ISO 2039 - 1 utiskivanjem kuglice promjera 5 mm, te opterećenjem od 13,5 kp, odnosno 132 N. Na uređaju se očitavala dubina prodiranja kuglice nakon 10, 30 i 60 sekundi.

$$H = \frac{1}{\pi \cdot D} \cdot \frac{F}{h_k} = 0.064 \cdot \frac{F}{h}, \quad [\text{N/mm}^2] \quad (6)$$

gdje je:

D – promjer kuglice, mm

F – sila opterećenja, N

h_k – dubina prodiranja kuglice, mm

Uvrštavanjem poznatih parametara; promjera kuglice i sile opterećenja, te očitanih vrijednosti uvrštenih u tablicama, pomoću izraza (6) dobiveni su podaci o tvrdoći, koji su također iskazani brojačno u tablicama.

U tablicama 15. i 16. nalaze se očitane dubine prodiranja kuglice nakon 10, 30 i 60 sekundi za uzorke ojačane staklenim i ugljičnim vlaknima.

Tablica 15. Prikaz rezultata mjerenja tvrdoće za uzorak ojačan staklenim vlaknima

očitavanje	Uzorak ojačan staklenim vlaknima		
	10s	30s	60s
1	0.190	0.195	0.200
2	0.170	0.175	0.175
3	0.170	0.180	0.180
4	0.175	0.180	0.185
5	0.165	0.175	0.175
6	0.170	0.175	0.180
7	0.180	0.185	0.190
8	0.185	0.190	0.195
9	0.185	0.195	0.200
10	0.180	0.195	0.200
\bar{x}	0.177	0.185	0.188
H [N/mm²]	47.503	45.456	44.723

Tablica 16. Prikaz rezultata mjerenja tvrdoće za uzorak ojačan ugljičnim vlaknima

očitanje	Uzorak ojačan ugljičnim vlaknima		
	10s	30s	60s
1	0.155	0.165	0.170
2	0.180	0.190	0.195
3	0.165	0.175	0.180
4	0.160	0.165	0.170
5	0.170	0.180	0.190
6	0.175	0.185	0.190
7	0.160	0.170	0.175
8	0.175	0.180	0.185
9	0.170	0.175	0.180
10	0.160	0.170	0.175
\bar{x}	0.167	0.176	0.181
H [N/mm²]	50.587	48.021	46.674

Kompozit ojačan ugljičnim vlaknima ima nešto višu tvrdoću od kompozita ojačanog staklenim vlaknima. Obavezno treba uzeti u obzir da je debljina uzoraka ojačanih ugljičnim odnosno staklenim vlaknima manja od minimalne normom preporučene debljine od 5 mm. Kako bi se mjerenje tvrdoće moglo provesti bilo je potrebno složiti više ispitnih uzoraka u visinu kako bi se dosegla minimalna debljina od 5 mm. Zračnost između ispitnih uzoraka slaganih u visinu mogla je dovesti do manjih vrijednosti tvrdoće.

6. ZAKLJUČAK

Unatoč visokoj cijeni izrade ugljična vlakna se u ulozi ojačala učestalo primjenjuju u vojnoj, svemirskoj, zrakoplovnoj, automobilskoj, sportskoj i drugim industrijama zbog svojih izvanrednih svojstava od kojih prvenstveno dolazi do izražaja visoka vlačna čvrstoća, mala gustoća, odnosno visoka specifična čvrstoća. Uz odličnu specifičnu čvrstoću ugljična vlakna isto tako pokazuju vrlo dobru električnu vodljivost, odličnu kemijsku postojanost i vatrootpornost. Danas se ugljična vlakna mogu proizvesti iz poli-akril-nitrilne (PAN) sirovine, celulozne sirovine ili iz različitih smola (eng. Pitch). Otprilike 90% proizvedenih ugljičnih vlakana napravljeno je iz PAN-a, dok je preostalih 10% napravljeno iz celuloze i različitih smola. Glavni nedostatak ugljičnih vlakana jest slaba mogućnost recikliranja na koju treba osobito obratiti pozornost s obzirom na sve veću ekspanziju proizvodnje. Pronalaženjem adekvatnog rješenja u pogledu recikliranja omogućilo bi se višekratno korištenje vlakana, čime bi se smanjili ogromni trošci energije prilikom proizvodnje, cijena recikliranih vlakana bila bi manja te bi se smanjio bespotrebni otpad.

Unutar završnog rada izrađene su dvije kompozitne ploče od ugljičnih i staklenih vlakana u kombinaciji s poliesterskom smolom te su ispitana mehanička svojstva kao što su vlačna čvrstoća, savojna čvrstoća, tvrdoća i žilavost. Kao što se pretpostavljalo ugljična vlakna pokazala su se boljim ojačalom u pogledu vlačne čvrstoće, savojne čvrstoće i tvrdoće unatoč dvostruko manjoj masi tkanog ojačala što je bilo i očekivano s obzirom na znatno višu cijenu na tržištu. Zbog ograničenosti vremena za izradu završnog rada i ograničenog broja tkanih ojačala ispitivanje je provedeno na svega dva uzorka. Za točnije podatke potrebno bi bilo provesti ispitivanje na većem broju uzoraka.

LITERATURA

- [1] Peter Morgan, Carbon fibers and their composites 2005.
- [2] Jean-Baptiste Donnet, Serge Rebouillat, Tong Kuan Wang, Jimmy C. M. Peng ,, Carbon fibers third edition, revised and expanded
- [3] <http://www.christinedemerchant.com/carbon-kevlar-glass-comparison.html>
- [4] Filetin T., Kovačiček F., Indorf J., Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2007.
- [5] <http://www.fibrecycleproject.org.uk/CarbonFibreRecycling/tabid/57/Default.aspx>
- [6] Franz M., Kovačiček F., Novosel M., indof J., Inženjerski priručnik ip4, 1. svezak, ŠK, Zagreb, 1998.
- [7] Lončar A., Vojvodić D., Komar D., Vlakhima ojačani polimeri, Zagreb, 2006.

PRILOZI

I. CD-R disc