



# KOMPOZITNI MATERIJALI

## COMPOSITE MATERIALS

### Rad primljen / Paper received:

Mart 2016.

**Ključne reči:** materijali, kompoziti, matrice, vlakna, spajanje

### Rezime

U radu je dat kratak pregled kompozitnih materijala kao i njihova podela zasnovana na načinu ojačavanja. Pored toga, dat je i kratak osvrt na spajanje kompozitnih materijala.

### 1. UVOD

Kompozitni materijali predstavljaju kombinaciju dva ili više materijala sa različitim fizičko-mehaničkim svojstvima u mikro i/ili makroskopskoj razmeri. Ovako dobijeni materijali pokazuju najbolja svojstva svojih komponenata, a ponekad i svojstva koje komponente ne poseduju.

Osnovna podela kompozita je na metalne, keramičke i polimerne kompozite.

Kompozitni materijali se mogu svrstati u tri kategorije: *česticama ojačani*, *vlaknasto ojačani i slojeviti (laminatni) kompozitni materijali*. Primer za česticama ojačani kompozitni materijal je beton, to je mešavina cementa i šljunka-peska; stakloplastika je primer za vlaknasto ojačane kompozitne materijale, sačinjena od staklenih vlakana koja su ubačena u polimere; primer laminata su šper ploče koje se sastoje od unakrsno lepljenih furnira drveta.

Svojstva kompozita zavise od svojstava matrice i ojačanja,

- veličine i rasporeda (raspodele) konstituenata,
- zapreminskog udela konstituenata,
- oblika konstituenata,
- prirode i jačini i veze među konstituentima.

Zavisnost odnosa "granica tečenja kompozita-granica tečenja matrice" definisana je prečnikom čestice –  $d_p$ , odnosom  $l/d_f$  – dužina vlakna/prečnik vlakna

Kompoziti s disperzijom

- veličina čestica, (prečnik od 10 do 250 nm)
- zapreminski udeo, ( $V_p$  do 15 %)
- razmak između dispergovanih čestica,  $D_p$ .

Kompoziti s velikim česticama

### Adresa autora / Author's address:

<sup>1</sup> "Kontrol-Inspekt" d.o.o Beograd

**Keywords:** materials, composites, matrix, fibers, joining

### Abstract

The paper gives a brief overview of composite materials and their classification based on the method of reinforcement. In addition, there is a brief overview of the bonding composite materials.

Svojstva kompozita s česticama zavise od relativnih udela pojedinih konstituenata npr.  $\rho_c = \sum V_i \cdot \rho_i$  gde su:  $\rho_c$  – gustina kompozita,  $\rho_i$  – gustoća konstituenata,  $V_i$  – zapreminski udeo konstituenata.

### 2. ČESTICAMA OJAČANI KOMPOZITNI MATERIJALI

Česticama ojačani kompozitni materijali sastoje se od veće količine čestica koje su različitog geometrijskog oblika, ali su približno istih dimenzija u svim pravcima. Veličina čestica ima uticaj na svojstva kompozitnih materijala. Za uspešno ojačavanje, čestice bi trebalo da budu malih dimenzija, manje od 1  $\mu\text{m}$  u prečniku i ravnomerno raspoređene unutar matrice. Sadržaj čestica - koncentracija takođe ima uticaja na svojstva, normalno je između 30% do 40% zapreminskog učešća.

### 3. VLAKNIMA OJAČANI KOMPOZITNI MATERIJALI

Vlaknasto ojačani kompozitni materijali dobijeni su sjedinjavanjem čvrstih, krutih i krutih vlakana (prekidna i disperzna faza) sa mekom i plastičnom matricom (neprekidna faza). Matrica služi da prenosi silu sa vlakna na vlakno, da obezbeđuje plastičnost i žilavost i sposobnost oblikovanja, dok vlakna prenose opterećenje. Ojačavajuća vlakna u kompozitu mogu biti različito raspoređena i orijentisana.

#### 3.1. Matrica

Matrica kod vlaknasto ojačanih kompozitnih materijala ima nekoliko funkcija. Prvo, povezuje vlakna međusobno i deluje kao posrednik koji spoljna opterećenja prenosi i raspoređuje na



vlakna; samo vrlo mali deo opterećenja prima matrica. Druga funkcija matrice je da štiti vlakna od mehaničkih oštećenja ili hemijskih uticaja sredine. Konačno matrica služi i da razdvoji vlakna i posredstvom njene relativne mekoće i plastičnosti spreči širenje krtoeg loma od vlakna do vlakna što bi dovelo konačno do loma; drugim rečima matrica služi kao barijera širenju prslina.

Kao materijal matrice koriste se metalni i polimerni materijali, jer poseduju potrebnu plastičnost. Metali koji se najčešće koriste kao matrica su: aluminijum, aluminijum - litijum, magnezijum i titan. Nemetalne matrice obično su: epoksidi, poliestri, polietarsulfan, poliamidi i silikon. Najviše čak i do 80% od svih polimera se koriste epoksidne smole, zatim poliestar koji je znatno jeftiniji od epoksidnih smola.

### 3.2. Vlakna

Vlakna se mogu definisati kao tvorevine kod kojih je dužina bitno veća od prečnika pod uslovom da je prečnik manji od 1 mm. Kako bi se postigla što bolja mehanička svojstva polimernih materijala ojačanih vlaknima, ključan je odnos volumena i obodne površine vlakna. S obzirom da se povećanjem prenosa opterećenja s matrice na vlakna povećava čvrstoća kompozita, pomoću vrlo malih prečnika vlaknaca postižu se visoke čvrstoće kompozitnih materijala. Danas su uobičajeni prečnici vlakana 3 – 30  $\mu\text{m}$ . Vlakna u pravilu trebaju imati visoku tačku topljenja.

Najveći specifični modul elastičnosti imaju materijali niskog atomskog broja te oni koji imaju kovalentne veze kao što su grafit (ugljik) i bor. Ova dva elementa takođe imaju visoku čvrstoću i visoku

tačku topljenja. Primjenjuju se u kompozitnim materijalima jer su suviše krhki i reaktivni da bi se koristili zasebno. Vlakna za ojačanje moraju imati znatno veći modul elastičnosti i zateznu čvrstoću nego matrica zadovoljavajuće temperaturne postojanosti i izraženog elastičnog ponašanja prilikom opterećivanja.

U cilju poboljšanja funkcije vlakana sprovodi se površinska obrada pomoću zaštitnog premaza, zatim hemijska i fizička naknadna obrada za poboljšanje adhezije, tj. prijanjanja između vlakana i matrice i sl.

#### 3.2.1. Vlakna se mogu oblikovati u tri osnovna oblika:

- viskeri
- žice
- niti.

Viskeri su monokristalna vlakna s malo nepravilnosti u građi kristalne rešetke. Proizvode se s dimenzijama prečnika od 0,1  $\mu\text{m}$  do 5  $\mu\text{m}$  i dužine približno 5 mm. Moguće je pronaći viskere vrlo različitih oblika i dimenzija. Kada se govori o iskorišćenju izuzetnih mehaničkih svojstava viskera, kao jednu od osnovnih prepreka valja istaći činjenicu da je cena zbog skupih postupaka proizvodnje vrlo visoka.

Stoga se razvoj materijala ojačanih viskerima usmerava za sada samo na primenu u ekstremnim uslovima (npr. u svemirskoj i vojnoj tehnologiji). U tablici su prikazana karakteristična svojstva nekih viskera.

Materijal	Gustina ( $\text{kg/m}^3 \times 10^3$ )	Zatezna čvrstoća ( $\text{MPa} \times 10^3$ )	Modul elastičnosti ( $\text{MPa} \times 10^3$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,0	10.....20	700....1500
C	2,2	20,7	700
SiC	3,2	20	480
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3,2	5....7	350...380

**Tabela 1.** Svojstva nekih viskera

Prednost ojačanih polimernih materijala jeste i njihova standardizovana industrijska proizvodnja i time mogućnost brze montaže na mestu gradnje bez potrebe za teškom mehanizacijom. Sve to umanjuje visoke troškove radne snage i smanjuje vreme ometanja ili obustave saobraćaja prilikom popravki već postojećih konstrukcija

Metalne niti obično nazivamo žice. U pogledu njihove proizvodnje valja napomenuti da se uobičajenim vučenjem teško mogu dobiti žice prečnika 150  $\mu\text{m}$  i manje, tj. žice su većeg prečnika od niti. Zbog neusmerenih metalnih veza žice imaju nešto nižu zateznu čvrstoću (max. 2900 MPa) od

niti (max. 4800 MPa) i viskera (max. 25000 MPa), ali se ona može znatno povisiti povećanjem gustine nepravilnosti kristalne rešetke (npr. hladnim razvlačenjem). Može se zaključiti da su zbog navedenih karakteristika žice od čistih metala manje pogodne za kompozite izuzev nekih izuzetaka (npr. za ojačanje viskopterećenih guma vozila).

Ograničenja navedena u vezi s viskerima i žicama mogu se većim delom zaobići ako se visokomodulni i visokočvrsti nemetalni neorganski materijali proizvode i primjenjuju kao niti ili kratka vlakna. Niti se definišu kao beskonačno duga vlakna.



Kada se u užem smislu govori o polimerima ojačanim vlaknima, često se spominju samo niti i kratka vlakna. Ove vrste vlakana danas se posebno primjenjuju u građevinarstvu.

Kod vlakana beskonačne dužine vlaknasti se materijali isporučuju ne samo pojedinačno u obliku niti već i u obliku višenitnih potpuno sintetičkih vlakana (multifil) ili višenitnih vlakana s oblogom (garn-oblik) ili u obliku višenitnih strukova (rovings). Rovings su redovno užad, tj. konopci s 1 000 – 10 000 elementarnih vlakana.

Postoje izotropna, anizotropna, neorganska i organska vlakna.

#### Neke od najraširenijih vrsta vlakana su:

- tekstilna staklena vlakna (kratko-staklena vlakna od E-, A-, S-stakla)
- ugljenična (karbonska) vlakna (ugljenik HM, HST)
- aramidna vlakna (aramid HM, M)
- borna vlakna (bor).

#### 3.2.2. Usmerenost vlakana

Ojačivači mogu biti raspoređeni na različite načine. Jednosmerno usmerenje kontinuiranih vlakana može se primeniti za izradu proizvoda kod kojih se žele postići bolja mehanička svojstva u jednom smeru. Na taj način dolaze do izražaja anizotropna svojstva kompozita. Kod ortogonalnih višesmernih i kratkih slučajno usmerenih vlakana kompoziti imaju izraženija izotropna svojstva. Od vlakana se mogu izraditi tkanine ili trake. Slojevi traka mogu se različito usmeravati.

#### 3.2.3. Vrste vlakana

Staklena vlakna. Staklena vlakna se izrađuju izvlačenjem rastopljenog stakla kroz male otvore u

alatima od platine, i to od dve vrste stakla: (1) E-staklo (2) S-staklo. E-staklo ima relativno dobru zateznu čvrstoću i modul elastičnosti, najviše se koriste za izradu dugih - neprekidnih vlakana. S-staklo ima veću vrednost specifične čvrstoće i krutosti od E-stakla, ali je znatno skuplje.

Ugljena vlakna. Ugljena vlakna izrađuju se procesom hemijskog razlaganja na povišenim temperaturama dugih vlakana poliakrilnitrída (PAN). Ugljena vlakna sadrže oko 93-95%C, dok grafitna vlakna sadrže 99%C. Ugljena vlakna imaju malu gustinu i visoke vrednosti specifične čvrstoće i krutosti. U odnosu na staklena vlakna znatno su skuplja.

Aramidna vlakna (KEVLAR). Aramidna vlakna su aromatični poliamidni polimeri ojačani benzolovim prstenom. Zbog svoje male gustine ova vlakna imaju najveću specifičnu čvrstoću i krutost u odnosu na druga vlakna (sl.13.7). Pod opterećenjem ona se pre kidanja prvo plastično deformišu. Otporna su na zamor. Svojstva aramidnih vlakana sa porastom temperature preko 100°C jako se smanjuju.

Borna vlakna. Borna vlakna sastoje se od bora koji se nanosi (postupkom neparavanja) na vlakna volframa, prečnika 0.01mm. Obzirom da je osnova ovih vlakana volfram, ona imaju veliku gustinu, ali visoke vrednosti zatezne i pritisne čvrstoće, modula elastičnosti i otporna su na visoke temperature.

Žice kao vlakna relativno velikog prečnika, takođe se koriste za ojačavanje kompozita. Žica kao ojačavajući materijal koristi se kod radijalnih automobilskih guma. Materijali koji se koriste za žice su: čelik visoke čvrstoće, molibden i volfram.

Materijal	Gustina g/cm <sup>3</sup>	Zatezna čvrstoća N/mm <sup>2</sup>	Modul elastičnosti N/mm <sup>2</sup> x10 <sup>3</sup>	Specifična čvrstoća mx10 <sup>4</sup>	Specifična krutost mx10 <sup>6</sup>	Tačka topljenja °C
E-staklo	2.55	3447	72.3	13.7	2.89	< 1725
S-staklo	2.50	4481	86.8	18.2	3.54	<1725
SiO <sub>2</sub>	2.19	5860	72.3	27.2	3.35	1728
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.95	2068	379.2	5.3	9.78	2015
Ugljenik, HS*	1.90	3000	241.3	16.0	12.9	3700
Ugljenik, HM**	1.90	2000	344.7	10.7	18.4	3700
BN	1.90	1380	89.6	7.3	4.8	2730
Bor	2.36	3448	379.2	14.8	16.3	2030
B <sub>4</sub> C	2.36	2275	482.6	9.8	20.8	2450
SiC	4.09	2068	482.6	5.1	12.0	2700
TiB <sub>2</sub>	4.48	103	510.2	0.23	11.6	2980
W	19.4	4000	406.8	2.1	2.1	3410
Polietilen	0.97	2585	117.2	27.1	12.3	147
Najlon	1.14	828	2.75	7.4	0.24	249
Kevlar	1.44	4480	124.1	19.8	8.7	500

\*Vlakna visoke čvrstoće

\*\* Vlakna visokog modula

**Tabela 2.** Fizičko-mehanička svojstva ojačavajućih vlakana



#### 4. KOMPOZITI S POLIMERNOM MATRICOM

Najraširenije i daleko najjeftinije polimerne smole su poliesteri i vinil esteri. Prvenstveno se primjenjuju kod staklenim vlaknima ojačanih kompozita

Epoksidne smole znatno su skuplje i često neprikladne za komercijalnu primenu. Primjenjuju se kod polimernih kompozita u vazduhoplovstvu. Imaju bolja mehanička svojstva kao i veću postojanost prema vlazi.

Za visokotemperaturne primene koriste se polimidi čija gornja temperatura dugotrajne primene iznosi oko 230 °C.

Visokotemperaturni plastomeri imaju potencijal za buduću primenu u avioindustriji. Radi se o polietereketonu (PEEK), polifenilensulfidu (PPS), polietereimidu (PEI).

- staklenim vlaknima ojačani polimerni kompoziti;
- ugljeničnim vlaknima ojačani polimerni kompoziti;
- aramidnim vlaknima ojačani polimerni kompoziti;
- ostali vlaknasti materijali za ojačanje.

#### STAKLENIM VLAKNIMA OJAČANI POLIMERNI KOMPOZITI

Ovaj tip kompozita proizvodi se u najvećim količinama (E-staklo i S-staklo)

Staklo je popularan materijal za ojačavanje iz nekoliko razloga:

- lako se iz rastopljenog stanja izvlači u obliku visokočvrstih vlakana ( $d=3$  do  $20 \mu\text{m}$ ); ekonomična proizvodnja staklenim vlaknima ojačanih polimernih materijala; vlakna su relativno čvrsta, kada se ulože (ugrade) u polimernu matricu, dobija se kompozit vrlo visoke specifične čvrstoće;
- hemijski su inertni što daje kompozite korisne za primenu u različitim korozivnim sredinama.

#### UGLJENIČNIM VLAKNIMA OJAČANI POLIMERNI KOMPOZITI

Prečnici vlakana su od 4 do 10  $\mu\text{m}$  a dostupna su kao kontinuirana i rezana. Uobičajeno su prevučena zaštitnim epoksidnim slojem, što poboljšava vezivanje s polimernom matricom. Imaju najviši specifični modul i najvišu specifičnu čvrstoću; i visoku čvrstoću zadržavaju i pri povišenim temperaturama; otporni su na vlagu i niz rastvarača, kiselina i baza pri sobnoj temperaturi. Postupci proizvodnje vlakana i kompozita koji su relativno jeftini.

#### ARAMIDNIM VLAKNIMA OJAČANI POLIMERNI KOMPOZITI

Kod njih postoji izuzetan odnos čvrstoća-gustina (iznad onog kod metala).

Komercijalni nazivi dvaju najuobičajenijih su "Kevlar" i "Nomex".

Zatezna čvrstoća i modul elastičnosti je viši od drugih polimernih vlaknastih materijala uz visoku krutost i žilavost, otpornost na udar, otpornost na puzanje i zamor materijala. Otporni su na paljenje i stabilni pri relativno visokim temperaturama; raspon temperatura kod kojih zadržavaju visoka svojstva: od  $-200$  do  $200$  °C;

Podložni su degradaciji s jakim kiselinama i bazama, ali su relativno inertni prema drugim rastvaračima i hemikalijama.

#### OSTALI VLAKNASTI MATERIJALI ZA OJAČANJE

Drugi vlaknasti materijali, kao npr. vlakna bora te vlakna silicijum karbida (SiC) i aluminijum oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), primjenjuju se u daleko manjoj mjeri.

#### 5. KOMPOZITI S METALNOM MATRICOM - MMC

- materijali matrice: superlegure, legure aluminijuma, magnezijuma, titana i bakra
- ojačivači: čestice, kontinuirana i diskontinuirana vlakna i viskeri ( $V_0=10$  do  $60\%$ )

U osnovi ovi kompoziti imaju svoje dobre i loše osobine i to:

Dobra svojstva:

- vrlo visoka čvrstoća i krutost,
- visoka toplotna i električna provodljivost i mala plastičnost na povišenim temperaturama,
- vrlo dobra otpornost na trošenje,
- vrlo dobra mehanicka i druga svojstva pri visokim temperaturama

Loše strane:

- komplikovana proizvodnja,
- vrlo visoka cena
- nedovoljno podataka o svojstvima materijala,
- još uvek nema dovoljno smernica za konstruiranje
- loša mogućnost reciklaže.

Najčešće su to metali Al, Cu, Mg i Ti i superlegure s karbidnim, oksidnim ili nitridnim fazama.

#### Al - matrica

Najveći udeo na tržištu

Udeo ojačanja u matrici i do 70 % - čestice, kratka vlakna, kontinuirana vlakna ili nešto deblje niti. Značajno se povećava  $E$  do čak 240 GPa, čvrstoća, krutost, otpornost na trošenje, snižava se plastičnost na povišenim temperaturama, i do 70%. Čestice: oksidi, karbidi ili boridi -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC (najčešće) ili  $\text{TiB}_2$ .



### Mg – matrica

Mg - mala gustina (oko 1700 kg/m<sup>3</sup>).

Ojačanje C-vlaknima daje - višu krutost, - višu čvrstoću, - malu plastičnost na povišenim temperaturama, lošu otpornost na koroziju.

Mg-legure s cesticama SiC:

- mala gustina,
- mala plastičnost na povišenim temperaturama, i
- visok modul elastičnosti.

### Ti - matrica

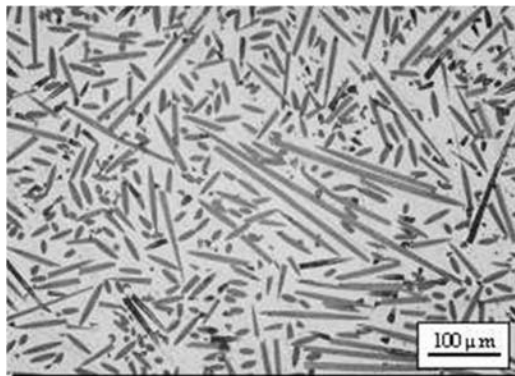
- Izuzetno visoka mehanička svojstva, vrlo dobra otpornost pri visokim temp. i otpornost na koroziju.
- Najčešće SiC vlakna - u jednom smeru

### Cu – matrica

Visoka toplotna provodljivost (> 500 W/mK)

Mala plastičnost na povišenim temperaturama, toplotno istezanje (4-7·10<sup>-6</sup>/K)

- Cu-matrica s C-vlaknima ili W-vlaknima (za visoke temperature)
- Infiltracija tekućeg Cu između C-vlakana, metalurgija praha i prevlačenje C- vlakana s Cu.

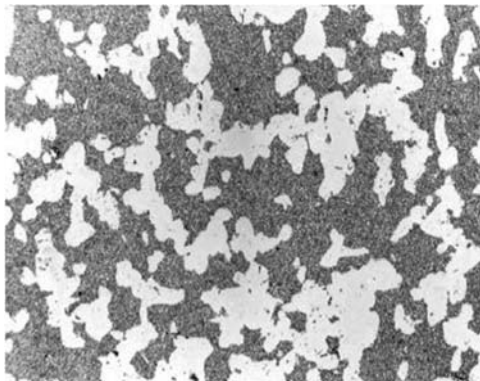


**Slika 2.** Cu matrica + 44 % C-vlakana

### Matrica - superlegure i čelici

**Superlegure** Ni i Co + Mo, W, Ti i Al a kao ojačanja se koriste vlakna od W, Mo, Ta i Nb.

Primena pri ekstremno visokim temperaturama (i do 1400°C).



**Slika 3.** Mikrostruktura kompozita nastalog kombinovanje duplex čelika i 30 %Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.



**Slika 4.** Mikrostruktura nerđajućeg čelika AISI 316 s 20 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica

## 6. KERAMIČKI MATERIJALI

Keramički materijali su neorganski, nemetalni materijali koji se sastoje od jedinjenja metalnih i nemetalnih elemenata povezanih jonskim i/ili kovalentnim vezama. Svojstva različitih keramičkih materijala jako se razlikuju što se pripisuje razlikama u vezivanju atoma. Keramički materijali su po pravilu veoma tvrdi i kruti, imaju malu plastičnost, dobri su električni i termički izolatori, otporni su na habanje i koroziju, imaju visoku

temperaturu topljenja. Keramički materijali mogu da se podele u dve grupe: *tradicionalna i industrijska keramika*. Tradicionalna keramika načinjena je od tri osnovne komponente: gline, silicijum dioksida (SiO<sub>2</sub>) i feldspata. Ova keramika se koristi za opeke i pločice u građevinarstvu i za elektroizolacioni porcelan kod visokih napona.

Industrijska keramika sastoji se iz čistih ili skoro čistih jedinjenja od kojih su najvažniji Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WC, SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>C i BN. Industrijska keramika se



koristi u oblasti visokih tehnologija kao što je izrada delova gasnih turbina izloženih visokim temperaturama, svećica motora SUS, prevlaka na čeonim površinama klipa motora SUS i grana izduvni cevi motora SUS.

Kako keramički materijali imaju malu plastičnost, delovi se izrađuju presovanjem vlažnih čestica ili praha (puđera) u željeni oblik, posle čega sledi sušenje i pečenje, ili livenjem.

## 6.1. KOMPOZITI S KERAMIČKOM MATRICOM- CMC

### Matrice

*Oksidna keramika:*  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , mulit ( $:Al_2O_3/SiO_2$ ), Ba-, Li i Ca-aluminosilikati.

Nešto bolja toplotna i hemijska stabilnost.

*Neoksidna keramika:* SiC,  $Si_3N_4$ , BC, AlN itd.

Nešto bolja mehanicka svojstva.

### Vrste ojačanja

*Diskontinuirana ojačanja:* Čestice, viskeri, sečeni komadići vlakana - SiC,  $Si_3N_4$ , BC,  $TiB_2$ , AlN itd.

Daju nešto niža mehanicka svojstva, no mogu se proizvoditi nekim od klasičnih postupaka proizvodnje monolitne keramike (jeftinije).

*Kontinuirana vlakna* - novije.

Bolja mehanicka svojstva, no dobijaju se složenijim postupcima - skuplje.

Vlakna:  $Al_2O_3$ , mulit ( $:Al_2O_3/SiO_2$ ), C, SiC (najčešće zbog visoke čvrstoće, krutosti i toplotne stabilnosti).

### KOMPOZITI SA SiC MATRICOM

Česti su u industrijskoj primeni.

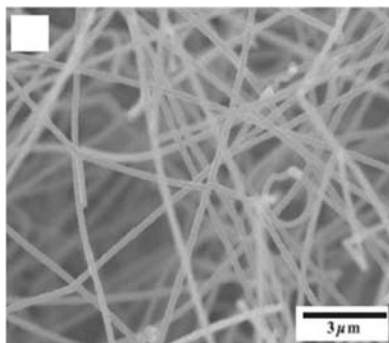
Koriste se kontinuirana SiC ili C-vlakna (novije) - problem prijanjanje matrice i vlakana.

Neka od svojstava su visoka toplotna provodljivost, mala plastičnost na visokim temperaturama, mala masa, vrlo dobra otpornost na koroziju i trošenje.

Otpornost na ekstremno visoke temperature ( $1500\text{ }^{\circ}C$ ) - dolazi do stvaranja tankog sloja oksida na površini.

Novije rešenje je ojačanje sa **SiC nanocevičicama** (udeo oko 5 %) što dovodi do značajnog povećanja mehanickih svojstava.

Koriste se monokristalne b-SiC nanocevičice prečnika 30-100 nm pkoje se tretiraju CVI proizvodnim procesom (*Chemical Vapour Infiltration*—hemijska infiltracija u parnoj fazi). Posle toga, svaka nanocevičica je prevučena vrlo tankim ugljeničnim slojem debljine 5 nm.

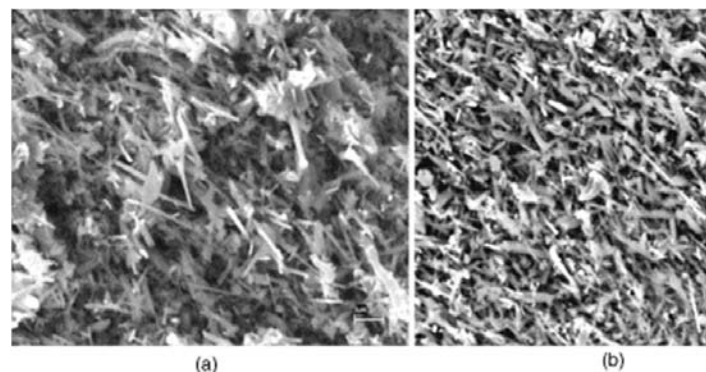


**Slika 5.** SiC nanocevičice pre infiltracije

### KOMPOZITI SA $Si_3N_4$ MATRICOM

Svojstva su vrlo slična svojstvima SiC. Lošije osobine su to što su manje toplotno stabilne i imaju manju toplotnu provodljivost.

Ojačan sa SiC viskerima postiže vrlo visoku čvrstoću, visok modul elastičnosti, hemijsku inertnost pri visokim temperaturama uz dobru lomnu žilavost.



**Slika 6.** Mikrostrukture kompozita sa  $Si_3N_4$  matricom i SiC viskerima različitih sastava

Ojačanje  $TiB_2$  česticama dovodi do povišenja vrednosti tvrdoće, čvrstoće, otpornosti na trošenje i električne provodljivosti matrice.

Ojačanje  $W_2C$  nanočesticama doprinosi povećanju otpornosti na trošenje



## KOMPOZITI S $\text{Al}_2\text{O}_3$ MATRICOM

Karakteristike ovog kompozita su visoka čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, otpornost na trošenje, otpornost na koroziju na povišenim temperaturama, povišena lomna žilavost itd.

Vrlo često se za ojačanje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice koriste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vlakna. Prevlake na vlaknima su vrlo važne jer se njima znatno smanjuje krtoš. Neke prevlake su ugljenične, BN,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , itd.

## UGLJENIČNA MATRICA

Ekstremni oblici struktura ugljenika su:

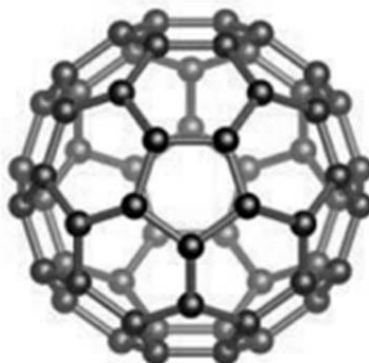
**grafit** - heksagonska dvodimenzionalna rešetka slabe veze između kliznih ravni i

**dijamant** - jake veze (kovaletne) između atoma

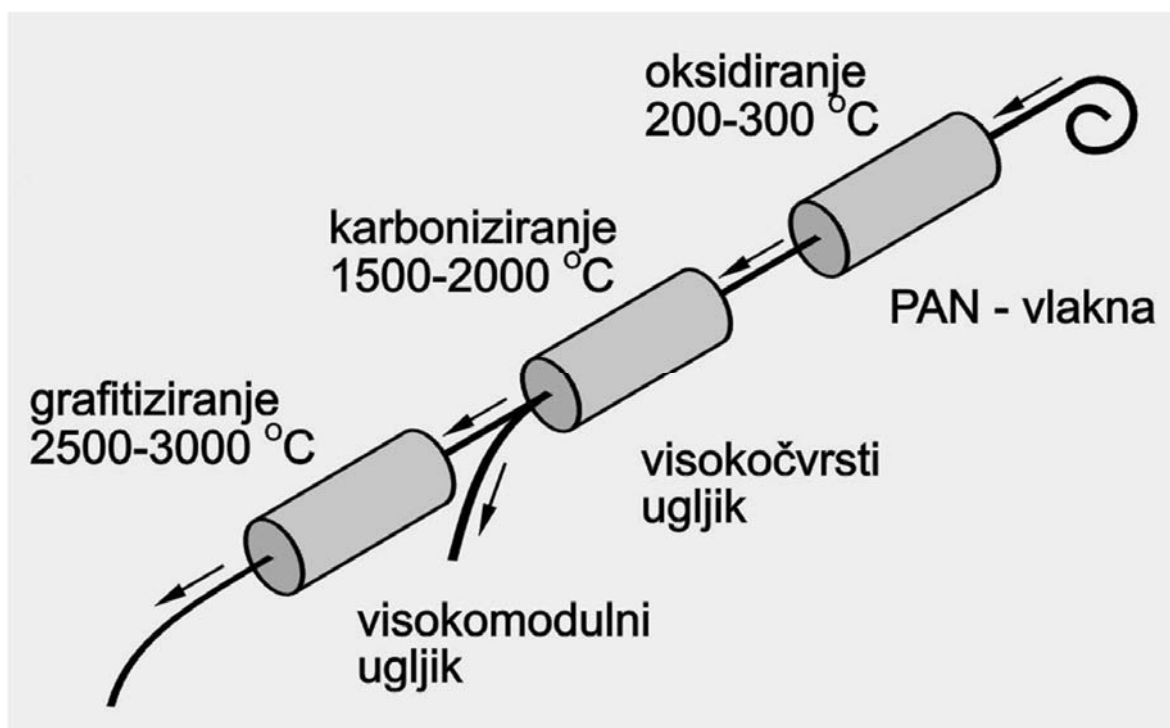
U realnosti su prisutne sve moguće kombinacije između grafita i dijamanta - od kristalnih pa sve do amorfnih struktura

## FULERENI I UGLJENIČNE NANOCEVČICE

**Fuleren** je alotropska modifikacija ugljenika, otkrivena 1985. godine, kada je pukom igrom slučaja laserski sintetizovan molekul  $\text{C}_{60}$ . Molekul  $\text{C}_{60}$  gradi kristalnu formu koja po svojoj simetričnosti spada u najviši rang uređenosti. Kao individualni molekul,  $\text{C}_{60}$  čvršći je od dijamanta, međutim, kada kristališe, kristalna rešetka mu je meka skoro kao kod grafita. Kako  $\text{C}_{60}$  ima osu petog reda, to su njegova struktura i energetska stanja određena osobinama zlatnog preseka. Iako vrlo stabilan, molekul  $\text{C}_{60}$  je neočekivano reaktivan, tako da je danas poznato više od 6500 potpuno novih jedinjenja na bazi ovog molekula. Molekul  $\text{C}_{60}$  ima neslučajne mogućnosti primene koje se očekuju u narednim decenijama.



Slika 7. Rešetka fullerena



Slika 8. Proizvodnja ugljeničnih vlakana



### SVOJSTVA C/C KOMPOZITA

Osnovna pozitivna svojstva kompozita sa ugljeničnom matricom su:

- Visok modul elastičnosti
- Visoka zatezna čvrstoća koja se ne menja ni pri  $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- Otpornost na puzanje
- Relativno visoka lomna žilavost - širok raspon  $20\text{-}100\text{ Nmm}^{3/2}$
- Mala plastičnost na povišenim temperaturama
- Velika toplotna provodljivost -  $250\text{-}350\text{ W/mK}$  tako da je mala osetljivost prema toplotnom šoku

Nedostatak je : sklonost oksidaciji pri  $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pa je zato nužna zaštita od oksidacije: modifikacija matrice dodavanjem različitih inhibitora oksidacije.

Inhibitori mogu biti B, Si, Zr i nanošenje keramičkih prevlaka a to su najčešće višeslojne prevlake karbida, nitrda i oksida Si, Zr, Ta, Al itd.

### 6.2 STRUKTURA KERAMIČKIH MATERIJALA

Kristalna struktura i dijagrami stanja keramičkih materijala su veoma kompleksni, zato što se keramički materijali sastoje od najmanje dva elementa i to različitih poluprečnika jona. Kao primeri mogu da se navedu strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 elementa) i  $\text{BTiO}_3$  (3 elementa). Kod  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rešetka je heksagonalna, pri čemu su joni  $\text{O}^{2-}$  na mestima koja odgovaraju HGP rešeci, a joni  $\text{Al}^{3+}$  u međuravnima. Kod  $\text{BTiO}_3$  rešetka je kubna, pri čemu su joni Ba u čoškovima rešetke, joni O na mestima koja odgovaraju prostorno centriranoj kubnoj rešetci, a joni Ti na mestima koja odgovaraju površinski centriranoj kubnoj rešetci.

Materijal	Gustina $\text{gr/cm}^3$	Zatezna čvrstoća $\text{N/mm}^2$	Svojna čvrstoća $\text{N/mm}^2$	Pritisna čvrstoća $\text{N/mm}^2$	Modul elastičnosti GPa	Tvrdoća HK	Žilavost loma $\text{N/mm}^{3/2}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,98	207	552	2760	386	2000	170
SiC sinterovan	3,1	172	552	3864	414	2100	136
RBSN *	2,5	138	241	1035	207	2000	103
HPSN **	3,2	552	897	3450	310	-	165
Sialon	3,24	414	966	3450	310	-	309
$\text{ZrO}_2$ (PTZ)	5,8	448	690	1863	207	1100	351
$\text{ZrO}_2$ (TTZ)	5,8	345	793	1725	201	-	391
WC	10-15	-	1030	4500	200	2000	
TiC	5,5	-	1400	3100	310	1800	
BN	3,4	-	725	7000	850	4000	
Dijamant	3,5	-	1400	7000	830	8000	

\* RBSN -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dobijen hemijskom reakcijom

\*\* HPSN -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dobijen presovanjem na toplo

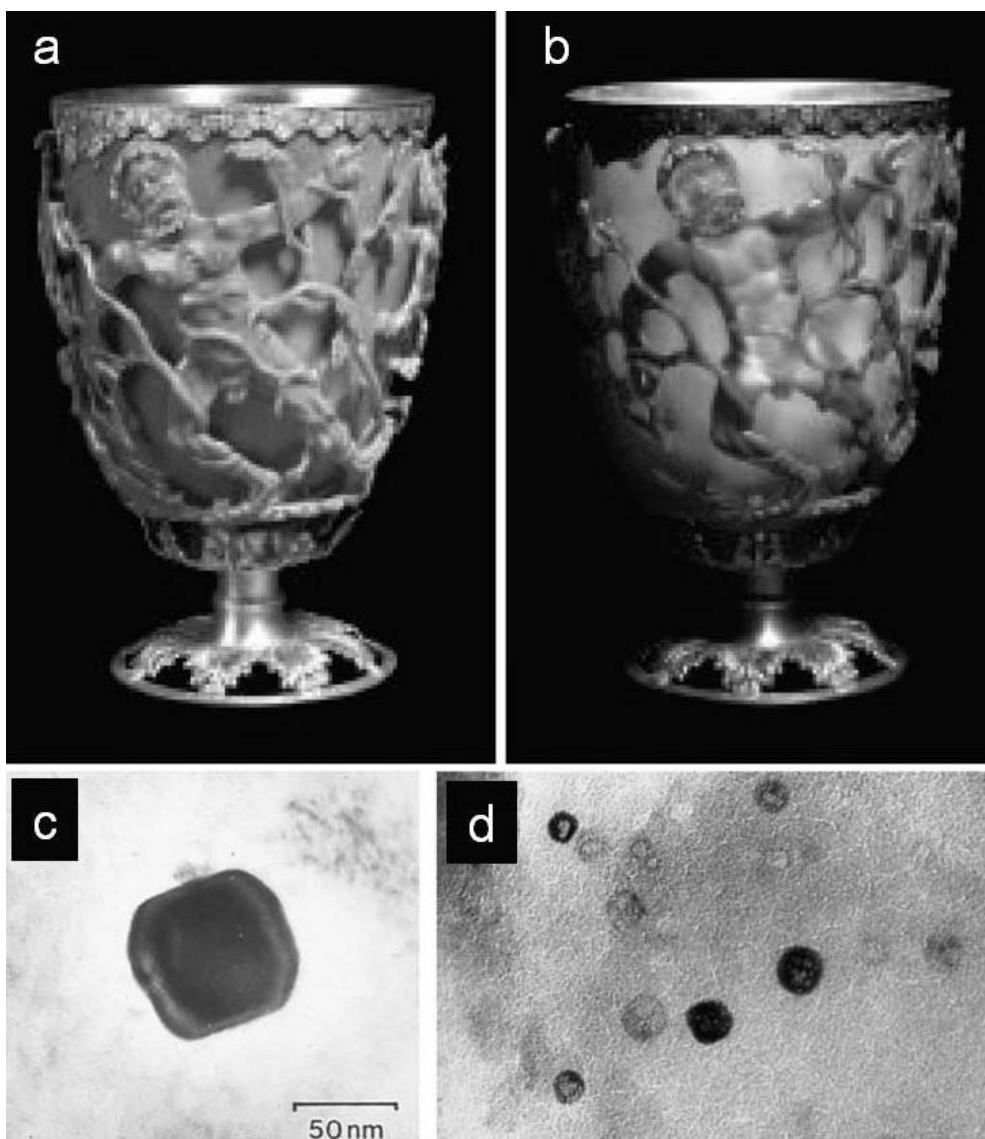
**Tabela 3.** Fizička i mehanička svojstva nekih keramičkih materijala

Keramički materijali imaju relativno malu gustinu od  $3\text{-}5,8\text{ gr/cm}^3$ . Ovako niske vrednosti gustine utiču na smanjenje mase delova, a manje su i inercijalne sile pokretnih delova.

Tačka topljenja je vrlo visoka od  $1900^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Si}_3\text{O}_4$ ) do  $3120^{\circ}\text{C}$  (WC), što omogućava visoke radne temperature delova izrađenih od keramičkih materijala. Većina keramičkih materijala ima nisku toplotnu provodljivost, tako da su oni dobri termički izolatori. Veliki koeficijent linearnog širenja i mala toplotna provodljivost mogu prouzrokovati termičke napone. Sklonost ka pojavi prslina se smanjuje sa

smanjenjem koeficijenta linearnog širenja i povećanjem toplotne provodljivosti. Osim toga relativni koeficijent linearnog širenja između keramičkih materijala i metala je veoma važan razlog za korišćenje keramičkih materijala za izradu komponenti toplotnih motora.

Još jedna karakteristika keramičkih materijala je *anizotropija termičkog širenja*, tj. različito termičko širenje u različitim pravcima (do 50%). Ovo je naročito izraženo kod oksidnih keramika. Ovako ponašanje može da uslovi termičke napone i pojavu prslina kod keramičkih komponenti.



**Slika 9.** Likurgov pehar napravljen u četvrtom veku nove ere u čast pobede Konstantina Velikog 324. godine. Danas se nalazi u Britanskom muzeju u Londonu. Različita boja reflektovane svetlosti – zelena (a) i transmitovane svetlosti – crvena (b), je svojstvo koje potiče od nanočestica legure AuAg koje su dispergovane homogeno u staklu (c). Pored nanočestica legure zlata i srebra nalaze se i nanočestice natrijum – hlorida (d)

## 7. SPAJANJE KERAMIČKIH I KOMPOZITNIH MATERIJALA

Keramika može da se spaja sa keramikom ili sa metalom difuzijom ili tvrdim lemljenjem. Ovo područje je u fazi razvoja, pa još ne postoje standardi čak ni za određivanje čvrstoće spoja, pa ni za ostale mehaničke osobine.

Osnovni problem u primeni tvrdog lemljenja na keramičke materijale je da se obezbedi dobro kvašenje, jer je keramika po prirodi stvari veoma stabilna struktura koja se teško kvasi tečnim metalima. Tipične vrednosti ugla kvašenja za  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sa nekim uobičajenim lemovima su date u tab. 1, gde se vidi da je uslov za kvašenje (ugao manji od 90) zadovoljen samo kod nekih kombinacija, a da je uslov za dobro kvašenje (ugao manji od 45) zadovoljen samo u jednom slučaju.

Stoga je očigledno da treba preduzeti neke mere da bi se popravilo kvašenje keramike, kao što su npr. prevlačenje površina pre spajanja i legiranje lemovna materijama koje aktiviraju kvašenje.

Najčešće korišćen postupak lemljenja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je Mo-Mn postupak ili sinterovanje metalnog praha, što je u suštini prevlačenje površine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prahom koji se sastoji od oksida i metala (Mo-Mn), posle čega se primenjuje sinterovanje na visokim temperaturama ( $1500^\circ\text{C}$ ) u atmosferi vodonika. Na tako pripremljenu površinu se nanosi tanak sloj nikla (tj. boje na osnovi nikal oksida), koja značajno popravija kvašenje Mo-Mn prevlake lemovima kao što su BAg-8 (72Ag-28Cu), BAu-1 (64Cu-36Au) ili BAu-4 (82 Au-18 Ni).

Lemljenje kompozitnih materijala dato je na primeru tvrdog metala. Prilikom hlađenja lema na sobnu temperaturu, dolazi do stvaranja napona usled



skupljanja koji može izazvati stvaranje prslina u tvrdom metalu ili u prelaznoj zoni tvrdi metal/lem. Ovi naponi su direktno proporcionalni solidus temperaturi lema i veličini lemne površine. Radi postizanja kvalitetnih zalemljenih spojeva neophodni su sledeći uslovi:

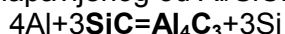
- povećana žilavost nosećeg metala,
- male lemne površine,
- veliki zazor u spoju,
- korišćenje niskotopivih i duktilnih lemova,
- lagano hlađenje na sobnu temperaturu nakon lemljenja.

Kod malih lemnih površina (<100 mm<sup>2</sup>) preporučuju se zazori između 0,1 i 0,2 mm. Ukoliko su zazori veći od 0,3 mm (popunjavanje zazora ne teče kapilarno, što ne garantuje homogenost spoja) i ukoliko su lemne površine veće, a sastav tvrdog metala uslovljava veće napone u spoju, treba učiniti sledeće:

- postaviti trake ili žice po celoj površini spoja od materijala čija je duktilnost veća od lema koji će se upotrebiti za spajanje (neka vrsta »armiranja« spoja),

-upotrebiti lem sastavljen od višeslojnih traka, gde su uključene i trake za »armiranje«, kao na primer lem u kombinaciji L-Ag49/Cu/L-Ag49

Kod većine postupaka zavarivanja topljenjem treba imati u vidu značajne promene u strukturi koje nastaju kao posledica topljenja i očvršćavanja dodatnog i osnovnog materijala. Ovo je posebno značajno za kompozite sa osnovom od Al legura 2xxx i 7xxx. U nekim slučajevima nivo primarnih legirajućih elemenata može da bude tako visok da izazove njihovu segregaciju po granicama zrna u fazi očvršćavanja. Osim toga, talozi u ZUT mogu da porastu (okrupnu) usled dejstva toplote u metalu šava. Tokom zavarivanja topljenjem kompozita sa matricom od legure koja ojačava termičkom obradom treba imati u vidu pojavu omekšavanja ZUT na isti način kao kod same legure (npr. durala). Drugi, često još bitniji problem, su hemijske reakcije između matrice i vlakna u metalnoj kupki koje mogu da budu nepovratne, kao npr. u slučaju MMC napavljenog od Al/SiC:



pri čemu su kao bold označene komponente u čvrstom stanju, dok je sam Al u tečnom stanju, a Si je rastvoren u tečnom Al. Ova nepovratna reakcija se odigrava na 730°C (ako je sadržaj Si manji od 7%!) ne samo da troši SiC vlakna, nego proizvodi acikularnu komponentu Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Stoga je zavarivanje topljenjem moguće jedino ako se temperatura metalne kupke održava ispod 730°C ili ako je sadržaj Si veći od 7%, što može da se postigne i dodatnim materijalom. Postoje i druge varijante da se ovaj problem reši koje koriste modifikovane

hemijske reakcije uslovljene prisustvom npr. Ti. Priprema žleba u slučaju MMC je znatno teža od pripreme žleba samog metala, jer je ojačanje po pravilu veoma tvrda keramika. Obično se koriste alati sa radnim delom od WC i brzinom rada manjom od 100 m/min, a u slučaju potrebe za bržim radom moraju da se koriste dijamatski alati. Čišćenje površina žleba je veoma bitno, posebno kod MMC na osnovi Al legura, a izvodi se hemijski ili mehanički.

Kontrola unosa toplote je od suštinske važnosti jer bitno utiče na strukturu zavarenog spoja MMC. Ukoliko ova kontrola nije dovoljno efikasna, umesto zavarivanja topljenjem može da se koristi lemljenje ili zavarivanje trenjem. Najčešće korišćeni postupci zavarivanja MMC topljenjem su elektrolučno (posebno TIG i MIG/MAG), lasersko, elektronskim snopom, i elektrootporno zavarivanje. Takođe se često koristi specijalna tehnika elektrolučnog zavarivanja, tzv. pražnjenje kondenzatora, tj. radnog komada koji treba da se zavari, a koji je prethodno "napunjen". Postupci sa velikom gustinom snage (laser, snop) su na prvi pogled veoma privlačni jer proizvode veoma male ZUT, ali se retko koriste jer su temperature u metalnoj kupki izuzetno visoke. Ipak u novije vreme su razvijeni postupci sa preciznom kontrolom unosa toplote koji mogu da prevaziđu ovaj problem. Kod konvencionalnih elektrolučnih postupaka zavarivanja (TIG, MIG/MAG) treba voditi računa o nepovoljnom dejstvu vlakana na luk, koji je često veoma nestabilan. Ovaj problem se rešava smanjenjem dužine luka, odnosno njegovog napona, a takođe i njegovim uronjavanjem u metalnu kupku.

#### LITERATURA:

1. *Marić, G., MATERIJALI II, predavanja Akademska godina 2012/13, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2013.*
2. <http://www.slideserve.com/kathie/repetitorij-4>
3. <http://www.worldcat.org/title/handbook-of-ceramic-composites/oclc/442596731>
4. Suchanek, W.; Yashima, M.; Kakihana, M.; Yoshimura, M. Hydroxyapatite/ Hydroxyapatite -Whisker Composites without Sintering Additives: Mechanical Properties and Microstructural Evolution. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 2805–2813.
5. Stojanović, Z. „Proučavanje procesa sinteze i svojstava višefaznih oksidnih prahova dobijenih hidrotermalnim procesiranjem“ – doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2011.