

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Matej Režek

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Matej Režek

NAFTNI KOKS U PROIZVODNJI
UGLJIČNIH KOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: prof.dr.sc. Ankica Rađenović

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

Izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, predsjednica

Prof. dr. sc. Ankica Rađenović, članica

Doc. dr. sc. Ivan Jandrić, član

Izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić, zamjenski član

Sisak, srpanj 2019.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mojoj obitelji na razumijevanju, podršci i pomoći koju su mi pružali tijekom cijelog studiranja. Zahvaljujem se profesorici Rađenović na savjetima kojima me je usmjerila, pomoći i vremenu prilikom izrade završnog rada.

SAŽETAK

Razvoj društva je određen vještinama proizvodnje i prerade različitih materijala. U prošlosti su određena razdoblja nazvana upravo po materijalima.

Ugljični materijali su materijali sastavljeni od ugljika pri čemu se isključuju spojevi ugljika s drugim elementima. Bez ugljičnih materijala je nezamisliv život današnjeg čovjeka. Osim tradicionalnih ugljičnih materijala koje čovjek poznaje odavno, kao što su čađa i ugljen, u zadnjih nekoliko desetljeća razvijaju se novi ugljični materijali poput grafena, ugljičnih vlakana, ugljičnih kompozitnih materijala, nanocjevčica itd.

U radu je dan pregled relevantne literature koja se odnosi na povezanost naftnog koksa kao tradicionalnog ugljičnog materijala i ugljičnih kompozita kao suvremenih ugljičnih materijala. Razrađena su poglavlja koja počinju s pojmom i podjelom materijala općenito, zatim kompozitnih materijala općenito i naftnog koksa. Nakon toga opisana je proizvodnja ugljičnih kompozita i navedena su njihova svojstva i upotreba.

Ključne riječi: ugljični kompoziti, naftni koks, svojstva, upotreba

Petroleum coke in the production of carbon composites

ABSTRACT

The development of society is determined by the skills of producing and processing of various materials. In the past, the certain periods of civilization have been named precisely by materials.

Carbon materials are materials made of carbon, excluding carbon compounds with other elements. Without carbon materials the life of a modern man is unimaginable. In addition to the traditional carbon materials that people have known long ago, such as carbon black and coal, new carbon materials such as graphene, carbon fibers, carbon composite materials, nanotubes etc. are being developed over the last few decades.

This paper presents a review of relevant literature related to the connection of petroleum coke as a traditional carbon material and carbon composites as modern carbon materials. The chapters that begin with the definition and classification of materials in general, in addition, composite materials in general, and petroleum coke have been elaborated. After that the production of carbon composites is described and their properties and use are listed.

Key words: carbon composites, petroleum coke, properties, use

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. MATERIJALI	2
2.1. Definicija i podjela	2
2.2. Razvoj materijala kroz povijest	3
3. KOMPOZITNI MATERIJALI	5
3.1. Definicija i podjela	5
3.2. Prednosti i nedostaci kompozitnih materijala	7
4. UGLJIK	7
4.1. Općenito u ugljiku	7
4.2. Ugljični materijali	10
5. NAFTNI KOKS	12
5.1. Nafta	12
5.1.1. Postanak nafte	12
5.1.2. Sastav nafte	12
5.1.3. Postupci prerade nafte	13
5.2. Proizvodnja naftnog koksa	14
5.3. Svojstva i primjena naftnog koksa	15
6. UGLJIČNI KOMPOZITI (C – C KOMPOZITI)	15
6.1. Ugljična vlakna	16
6.2. Proizvodnja ugljičnih kompozita	18
6.3. Svojstva i primjena ugljičnih kompozita	19
7. ZAKLJUČAK	21
8. LITERATURA	22
Životopis	24

1. UVOD

Upotreba različitih materijala je u svakodnevnom porastu. Potrebe za kvalitetnijim životom potiču čovjeka na izradu novih vrsta materijala i razvoj novih proizvodnih postupaka. Prema procjenama, u posljednjih 60-ak godina u upotrebi je više novih materijala nego u svim proteklim stoljećima. Materijali na bazi željeza čine približno 65% proizvodnje i primjene svih materijala, ali istovremeno je u porastu upotreba materijala na bazi aluminijske, magnezij, titana zatim polimernih i keramičkih te posebno kompozitnih materijala ili kompozita.

Kompozitni materijali su nastali spajanjem dvaju ili više materijala s ciljem dobivanja materijala boljih svojstava od onih koje ima svaki zasebno. Time je omogućena izrada složenih oblika postojanih na ekstremne uvjete upotrebe, mogućnost dizajniranja svojstava, a najveća prednost kompozitnih materijala su izvrstan odnos čvrstoće i gustoće, jednostavno održavanje i dulji vijek trajanja. Ovi materijali nalaze sve veću primjenu u građevinarstvu, strojarstvu, brodogradnji, automobilskoj i zrakoplovnoj industriji [1].

Pregledom relevantne literature, u radu su opisani kompozitni materijali općenito s naglaskom na ugljične kompozitne materijale i upotreba naftne smole kao komponente za njihovu proizvodnju. Ugljični kompozitni materijali (C - C kompoziti) imaju i matricu i ojačalo od materijala bogatog ugljikom. U proizvodnji ugljičnih kompozitnih materijala ugljična vlakna (primarni ugljik) su ojačalo, dok sekundarni ugljik nastaje iz ugljične matrice – smole. Do značajnije proizvodnje i primjene ugljičnih vlakana je došlo početkom 1960-ih godina, kada je na poticaj američke zrakoplovne industrije, razvijena proizvodnja vlakana vrhunskih svojstava za različite namjene. Danas se pretežito primjenjuju za tehničke svrhe, za izradu dijelova zrakoplova, svemirskih letjelica, sportskih automobila, vrhunskih sportskih rekvizita, lopatica, turbina, helikoptera i sl. Naftne smole, kao mezofazne smole, se upotrebljavaju u proizvodnji ugljičnih vlakana od 1980. godine [2,3].

Ugljični kompozitni materijali se odlikuju specifičnim svojstvima kao što su otpornost na visoke temperature, otpornost na koroziju, otpornost na trošenje te biokompatibilnost zbog koje sve češće nalaze primjenu u medicini.

2. MATERIJALI

2. 1. Definicija i podjela

Materijali se mogu definirati kao čvrste tvari koje se upotrebljavaju za izradu ili sastavljanje predmeta. Takvu karakteristiku im omogućavaju određena fizikalno-kemijska svojstva [4]. Materijali su sastavljeni od atoma koji su međusobno povezani kemijskim vezama (u osnovi elektrostatičke sile). Iako nije sporno da svojstva slobodnih atoma određuju prirodu materijala, na svojstva materijala utječe struktura. Svi strukturni modeli zasnivaju se na pretpostavci idealne strukture. Realne strukture, kojima se koristimo u svakodnevnom životu, bilo u istraživanjima, bilo u praksi, pokazuju odstupanja od idealnog rasporeda atoma; sadrže strukturne pogreške ili defekte. Moderna znanost o materijalima (ustvari o legurama) je počela u drugoj polovici 19. stoljeća nakon što je J. W. Gibbs primijenio termodinamiku na ravnotežne faze i uveo fazni dijagram kao osnovu moderne znanosti o legurama. Važan korak u razumijevanju kinetike legura bila su mjerenja koeficijenta difuzije zlata, koje je napravio W. C. Roberts Austin 1896. g., a kristalno stanje metala i legura bilo je definitivno potvrđeno nakon otkrića rengenske difrakcije 1912. g. (Max von Laue) [5].

Podjela materijala ovisi o kriterijima podjele. Materijali inače pripadaju samo jednoj grupi, ali postoje i oni koji su kombinacija više grupa, a nazivamo ih hibridi. Postoje određene vrste materijala, a neke od njih su tehnički materijali. To su oni materijali koji se upotrebljavaju za izradu tehničkih proizvoda. Njihova primjena je omogućena zbog kombinacije fizikalno-kemijskih svojstava (pri čemu se nazivaju tehničkim svojstvima) i pristupačne cijene. Također, materijal se mora moći obrađivati (dovesti u željeni oblik) nekim od sljedećih postupaka: lijevanjem, obradom deformiranjem, obradom odvajanja čestica, zavarivanjem, sinteriranjem itd. [4].

Tehnički se materijali mogu klasificirati na različitim osnovama, npr. na osnovi njihovih različitosti (prirodni–umjetni, anorganski–organski, metalni–nemetalni, tradicijski–novi) ili prema primjeni (građevinski, izolacijski, električni, elektronički, tekstilni, magnetični, optički, nuklearni, biomedicinski, dentalni i dr.). U praksi je najčešća klasifikacija na temelju uporabnih svojstava: metali i legure (čelik, željezni ljevovi, laki i obojeni metali), keramika, staklo, beton, plastika, guma, drvo, papir, vlakna, kompozitni materijali. Te su klasifikacije stručno korisne, ali često nisu dosljedne, jer vlakno može npr. biti polimerno, metalno, stakleno ili keramičko. Dosljednija, općenitija klasifikacija može se postaviti na temelju kemijskog sastava i strukture, pa bi time keramika, osim oksidne i neoksidne konstrukcijske (kristalične) keramike, obuhvatila i glinenu (silikatnu) keramiku te staklo, dok bi se drvo, papir i plastika svrstali u polimerne, a beton i guma u kompozitne materijale. Tako se dobiva podjela tehničkih materijala na [6,7,8]:

a) *Metali* su anorganski materijali koji se sastoje od jednog ili više metalnih elemenata, a mogu sadržavati i nemetale. Atomi u metalima su kristalne strukture, povezani su metalnim vezama i imaju metalni sjaj, dobru toplinsku i električnu vodljivost. Većina se metala može oblikovati tehnološkim postupcima lijevanja i deformiranja i imaju relativno dobra mehanička svojstva na sobnoj temperaturi. U primjeni se čisti metali koriste relativno rijetko (bakar, zlato, aluminij), već se uglavnom upotrebljavaju kao legure (čelik, mjed, bronca i sl.).

b) *Polimeri* su organske smjese bazirane na atomima ugljika i vodika. Nastaju postupkom polimerizacije u kojem se meri, osnovne strukturne jedinice polimera, vežu u makromolekule. Zbog slabih sekundarnih veza u strukturi polimeri imaju značajno lošija mehanička svojstva od metala i nisu postojani na povišenim temperaturama. Polimeri su uglavnom toplinski i električni izolatori. Međutim, zbog male gustoće, dobrih tehnoloških svojstva, mogućnosti postizanja velikog raspona svojstava te relativno niske cijene imaju iznimno široku primjenu i postaju sve važniji materijal u svakodnevnom životu. Svi polimeri su podijeljeni u tri skupine: plastomeri (termoplasti), duromeri (duroplasti) i elastomeri.

c) *Keramike* su spojevi metala i nemetala, kristalne su i amorfne strukture. Postojane su na povišenim temperaturama i u agresivnim medijima. Imaju nisku toplinsku i električnu vodljivost, a u usporedbi s metalima veću krutost, slabiju žilavost, veću tvrdoću i značajno veću otpornost na trošenje. Što se tiče optičkih svojstava, keramike mogu biti transparentne, ali i netransparentne za vidljivu svjetlost, što se postiže promjenama u sastavu i strukturi. Time su keramike sve poželjniji materijal u područjima kao što je dentalna protetika, ortopedija i slično. S iznimkom stakla (SiO_2), keramika se relativno teško obrađuje što, uz visoku krhkost, stvara problem za širu primjenu. Gruba podjela keramika je na oksidnu i neoksidnu.

d) *Kompoziti* ili kompozitni materijali su materijali koji se sastoje od dvaju ili više kemijski različitih materijala s jasnom granicom između njih. Ti novi, heterogeni materijali najčešće imaju potpuno nova svojstva kakva nema nijedna njihova komponenta zasebno. Kompoziti se sastoje od dvaju različitih materijala: matrice i ojačala. Najvažnija prednost kompozita u odnosu na druge materijale jest mogućnost prilagođivanja svojstava materijala, tj. mogućnost kreiranja materijala prema zahtjevu iz primjene. Najčešća podjela kompozita je prema materijalu matrice tako da postoje metalni, polimerni, keramički i ugljični kompoziti.

Od devetnaestog stoljeća istraživanja na području fizike i kemije dovela su do utemeljenja interdisciplinarnе znanosti o materijalima, koja se tom problematikom bavi na znanstvenoj osnovi.

2.2. Razvoj materijala kroz povijest

Od samoga početka civilizacije, u kamenom dobu, otkrivanje, dobivanje, prerada, oblikovanje i drugi postupci bili su usmjereni na proizvodnju metalnih alata, oružja, posuda i dr. [1]. U prehistorijskom razdoblju postoje razni dokazi (kamene sjekire, koštane udice i dr.) da je čovjek počeo obrađivati materijale pronađene u prirodi. Osim kamena, široku primjenu pronalaze i sirovi materijali kao što je glina. Obrađivala se na način da se oblikovala rukama u željeni oblik, a zatim pekla u pećima. Upotrebljavala se za izradu lonaca u kojima se držala hrana. Metali su se dobivali prženjem s uporabom drvenog ugljena, a proces se provodio u pećima za keramiku.

Povijesno razdoblje u kojem nastaju velike kulture u dolinama Eufrata i Tigrisa, Nila, Gangesa i Yangtse-a ne donosi toliko novih materijala koliko se razvija tehnologija prerade: rezanje, bušenje, lijevanje, poliranje, lijepljenje, tkanje, bojanje. U pismenim dokumentima toga doba nema gotovo ništa o tehnologiji i materijalima [7].

Povijest ljudskog roda najuže je povezana s razvojem materijala. Upravo su različiti materijali, koji su prethodno bili upotrebljavani u pojedinim epohama, obilježili čitave civilizacije. Po njima su i velika povijesna razdoblja dobila svoje ime: kameno doba, bakreno doba, brončano doba, željezno doba te doba plastike [8]. S vremenom su se materijali za izradu oruđa i oružja, a zatim i raznovrsnih naprava te konačno i strojeva, sve više usavršavali. Ljudi su naučili mijenjati njihova svojstva prilagođavajući ih sve složenijim zahtjevima, ali i obrnuto: poboljšanje, a ponekad i skokovita promjena svojstava materijala, omogućavali su realizaciju sasvim novih tehničkih rješenja i proizvoda [8,9].

Bakreno doba prapovijesno je razdoblje između neolitika i brončanoga doba kojemu obilježje daje preradba i uporaba bakra u izradbi oruđa, oružja i nakita. Početak bakrenoga doba može okvirno datirati u IV. tisućljeću s trajanjem do pred kraj III. tisućljeća pr. Kr., tj. do otkrića i uporabe brončane slitine kao nove sirovine. Bakrene izrađevine postupno su potiskivale kamene [10].

Brončano doba, u kojemu su ljudi na primjeru bronce usvojili postupak legiranja i usavršili tehnologiju obrade metala od lijevanja do kovanja, u mnogim se kulturama protezalo kroz čitava dva tisućljeća. U sklopu složenog metalurškog procesa dobivanja bakra odnosno bronce iz malahita, njegovim taljenjem u pećima, čovjek je usput upoznao i željezo. Željezo u čistom stanju mekše je od bronce, a k tome u dodiru s vlažnim zrakom brzo oksidira, tj. hrđa. Stoga tadašnjim metalurzima nije ni moglo biti naročito zanimljivo sve dok nije pronađen način da se dobije tzv. "dobro željezo". "Dobro željezo" proizvodilo se ponavljanjem nekoliko ciklusa koji su se sastojali od zagrijavanja komada spužvastog željeza na temperaturu od oko 1200 °C da bi omekšalo, a zatim udaranja čekićem da bi se uklonila troska i željezo sabilo. Zagrijavanje se obavljalo u posebnim pećima na drveni ugljen. Tom je prilikom željezo dolazilo u doticaj s CO, kao produktom nepotpunog izgaranja drvenog ugljena. To je pogodovalo difuziji ugljika u površinski sloj željeza. Kao rezultat nastajala bi legura željeza i ugljika bitno tvrđa i od bronce, a to je čelik [8]. U Europi željezno doba slijedi iza brončanog i traje i danas. Postupci proizvodnje i prerade željeza su noviji; taljenje i lijevanje je razvijeno u 14. stoljeću, visoka peć u 16. stoljeću, proizvodnja nelegiranih čelika u 18. stoljeću, a legiranih u 20. stoljeću. Industrija aluminijska je stara nešto više od 100 godina, a legure aluminijske su razvijene 20-ih godina prošlog stoljeća. U devetnaestom stoljeću počinje proizvodnja prvih polimernih materijala [1].

U novijoj povijesti primjenom znanstvenih pristupa u razvoju materijala i primjenjujući kompleksna znanja iz matematike, fizike, kemije, termodinamike, hidromehanike otkrivaju se postupci za dobivanje novih, suvremenih materijala sa sve boljim svojstvima. Takav pristup rezultira sve većim brojem raspoloživih materijala koji i dalje eksponencijalno raste. Prema grubim procjenama danas se raspoložuje s oko 160.000 različitih materijala koji imaju svakodnevnu primjenu u našim životima [8].

3. KOMPOZITNI MATERIJALI

3.1. Definicija i podjela

Kompozitni materijali ili kompoziti (lat. compositum-sastavljeno) su materijali proizvedeni spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Na taj način mogu se postići neobične, odnosno kod drugih materijala neuobičajene kombinacije svojstava, kao što su masa, čvrstoća, krutost, ponašanje pri visokim temperaturama, antikorozivnost, tvrdoća ili vodljivost (električna i toplinska). Da bi materijal bio kompozitni, granica između njih mora biti jasno izražena [11,12].

Svakodnevni život čovjeka kroz povijest određen je otkrivanjem, proizvodnjom, preradom i primjenom različitih materijala. U početku čovjek je uzimao materijale iz prirode (drvo, kamen, glinu) da bi ih oblikovao primitivnim postupcima u uporabne predmete. S vremenom proizvedeni su i prvi tehnički materijali kao što su željezo, bronca, čelik i beton. Tek u novijoj povijesti otkriveni su postupci za dobivanje suvremenih materijala kao što su čelik, aluminijske legure te polimerni materijali. Među najstarijim kompozitnim materijalima ubraja se i armirani beton koji se uspješno koristi i danas. Beton je vrlo krut i tvrd kao zasebni materijal te se kombiniranjem njega i željezne mrežne konstrukcije koja je elastična dobiva materijal koji ima svojstva oba materijala. Doba suvremenih kompozitnih materijala započelo je 60-tih godina prošlog stoljeća razvojem vlakana bora koji imaju izuzetnu čvrstoću i veliku krutost. Daljnji razvoj materijala rezultirao je izradom jeftinijih kompozita, onih koji manje zagađuju okoliš, lakše se izrađuju i recikliraju te su zamjena za najčešće korišteni materijal čelik ili aluminij [13].

Kompozitni materijali se sastoje od dva osnovna konstituenta: matrice i ojačala. Podjela kompozita najčešća je s obzirom na [11]:

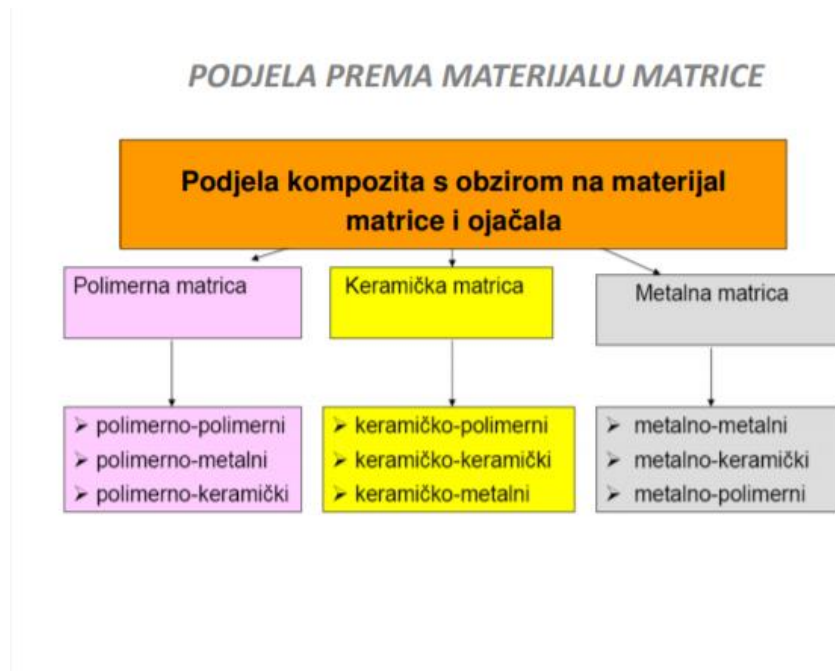
- materijal matrice
- oblik ojačala

Podjela prema materijalu matrice uključuje tri osnovne skupine: metalne, keramičke i polimerne kompozite, što znači da matrica može biti metalna, keramička ili polimerna (slika 1), dok ojačala mogu biti u obliku čestica, vlakana ili strukturnih kompozita u što spadaju slojeviti kompoziti - laminati i sendvič konstrukcije. Matrica čini vezivo u kompozitu, dok je ojačalo faza koja ima superiornija svojstva od matrice. Zadaća ojačala je da bude nosivi element kompozita, a to znači da osigura visoku čvrstoću, visoki modul elastičnosti (krutost) i otpornost na trošenje. Zadaća matrice je da drži ojačala zajedno, štiti ih od vanjskih utjecaja, matrica ima važnu ulogu u prijenosu opterećenja na ojačalo, također daje vanjsku formu kompozitu, određuje njegovo ponašanje prema vanjskim utjecajima.

U zadnjih 20-ak godina sve je učestalija upotreba biokompozitnih materijala. To su kompozitni materijali načinjeni od [11]:

- prirodnih vlakana i biološki nerazgradljivih polimera nastalih derivacijama nafte (duromera - npr. epoksidna smola, fenolna smola) i plastomera,
- sintetičkih (umjetnih) vlakana i biopolimera (nastalih preradom biljaka) te
- prirodnih vlakana i biopolimera koje su ujedno ekološki najprihvatljiviji kompoziti i često ih nazivaju zelenim kompozitima.

Prirodna vlakna biljnog podrijetla mogu biti npr. vlakna drva, lišća, trave, slame, a životinjskog podrijetla su vlakna svile, vune, dlake. Vrste bio/prirodnih vlakana su: konoplja, lan, kokos, kukuruz, trava, juta. Prednosti prirodnih vlakana su na primjer: obnovljivi izvori, laka dostupnost, niska cijena i mali udio utroška energije tijekom proizvodnje, ekološki su prihvatljiviji (ne nastaje CO₂ jer biljke stvaraju ugljične spojeve jedino prilikom izgaranja ili kompostiranja). Nedostaci prirodnih vlakana su: upijanje vlage, degradiranje već pri temperaturama od 90 do 200 °C pa su temperature obrade i izbor materijala matrice ograničeni, osjetljivost na truljenje i degradacije iz okruženja (mikroorganizmi, gljivice) itd.



Slika 1. Podjela kompozita prema materijalu matrice [11]

Za većinu kompozita proizvodnja se sastoji od dva postupka. Prvi se odnosi na proizvodnju samog kompozita, a drugi na postizanje konačnog oblika. Postoje slučajevi u kojima se kompozitni materijali oblikuju u jednom koraku i nije potrebno više koraka za postizanje konačnog oblika [12].

3.2. Prednosti i nedostaci kompozitnih materijala

Prednosti

Prednost kompozitnih materijala je prije svega mala masa što je veoma važno npr. u zrakoplovstvu jer što je masa manja, veća je učinkovitost utrošenog goriva, a time je i veći domet. Također jedna od prednosti je i izvrsna izdržljivost na zamor pri opterećenjima. Kompozitni materijali su i veoma otporni na djelovanje visokih temperatura, izvrsno upijaju radio valove, a trupovi zrakoplova koji su izrađeni od kompozita omogućuju veće tlačno opterećenje. Kompozitni materijali su dugotrajni što dokazuju i primjeri koji su u upotrebi preko 50 godina i poznati su po mogućnosti izrade složenih oblika.

U odnosu na metale, kompoziti imaju malu ili nikakvu plastičnost, dok se metali uslijed visokih opterećenja deformiraju i lome. Nadalje, kompozitni materijali, za razliku od metala, mogu osigurati odnos čvrstoće i mase i do 20 %. Usred toplinskih djelovanja kompoziti su otporniji pri opterećenjima jer gotovo da nemaju termičko širenje te porastom temperature zadržavaju prvobitni oblik. Prednost kompozitnih materijala je mogućnost spajanja dijelova tijekom procesa proizvodnje. Prilikom naknadne obrade troškovi su mali.

Otporni su na koroziju, a u ekstremnim radnim uvjetima imaju dimenzijsku stabilnost. Kompozitni materijali koji ne sadrže metale nisu magnetični pa ih se može koristiti u okolini osjetljivih elektronskih elemenata. Uz to nisu električno vodljivi pa mogu biti u doticaju s elektronikom [11,13].

Nedostaci

Pored prednosti, kompozitni materijali imaju i određene nedostatke. Neki od njih apsorbiraju vlagu pa je teško pronaći oštećenja na njihovoj strukturi. Cijena proizvodnje može biti visoka zbog načina izrade i opreme koja se upotrebljava prilikom proizvodnje i kupnje. Neki kompozitni materijali su krhki pa se prilikom popravka javljaju određeni problemi kao što su: veliki gubitak vremena potreban da bi se materijal zagrijao, stvrdnuo i ohladio, poseban transport i skladištenje zbog određenog vijeka trajanja. Još jedan nedostatak je i taj što rad s kompozitima može imati štetan utjecaj na zdravlje čovjeka i okoline, ako se radi o kompozitima s ugljičnim vlaknima jer su u tom slučaju električki vodljivi te mogu reflektirati radio valove [11,13].

4. UGLJIK

4.1. Općenito o ugljiku

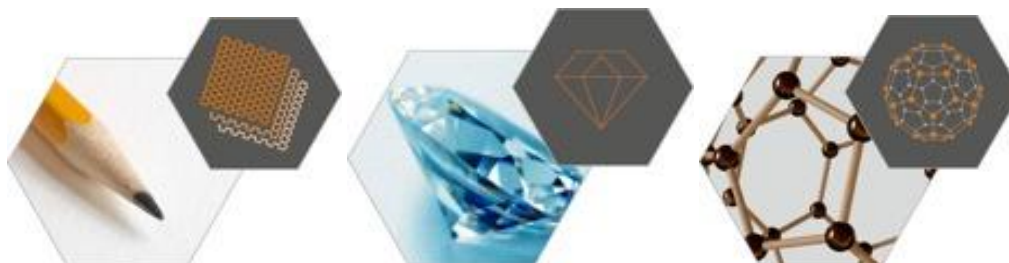
Ugljik je vrlo rasprostranjen element. Kada se govori o elementarnom ugljiku tada je u najvećim količinama raspršen u škriljercu litosfere, dok se u vezanom stanju nalazi u karbonatnim sedimentnim stijenama u obliku vapnenca i dolomita. Općenito, ugljik se u litosferi u većini slučajeva pojavljuje u obliku minerala (99,86 %). Znatne se količine ugljika u obliku CO₂ nalaze u atmosferi, zatim otopljen u morima te u drugim oblicima u ostacima organizama iz prošlih geoloških razdoblja (kao ugljen, nafta, prirodni plin) [11].

Godine 1961. ovaj element je izabran kao standard (relativne atomske mase 12.000) prema kojemu se izražavaju relativne atomske mase ostalih kemijskih elemenata. Također, važan je i izotop ^{13}C , upotrebljava se kao obilježivač i za određivanje strukture organskih spojeva pomoću magnetne rezonancije. Osim što ugljik sadrži i stabilne izotope, također može sadržavati i 11 izotopa koji su radioaktivni, a među kojima se nalazi izotop ^{14}C koji ujedno ima i najdulje vrijeme poluraspada (5730 godina), a može se upotrebljavati za utvrđivanje starosti organskih tvari [14].

Zbog svoje jedinstvene konfiguracije $1s^2 2s^2 2p^2$ atomi ugljika imaju sposobnost međusobnog povezivanja, kao i povezivanja s atomima mnogih drugih elemenata, stvarajući milijune spojeva koje znanstvenici neprestano otkrivaju i sintetiziraju. Zbog toga ugljik tvori više spojeva (s iznimkom vodika) nego svi ostali kemijski elementi zajedno. Gotovo svi ti spojevi ubrajaju se u organske spojeve, jer je ugljik temeljni element žive tvari, biljnog i životinjskog svijeta. Nalazi se u ugljikohidratima, mastima i aminokiselinama.

Spajanjem atoma ugljika nastaju razni oblici, npr. lanci, piramide, prsteni, listići i cjevčice. Često se ističe kako je ugljik doista čudesan element [15].

Elementarni ugljik dolazi u tri kristalne alotropske modifikacije: grafit, dijamant i fuleren. Postoji i kao amorfni ugljik (npr. u ugljenu i čađi) koji je s manjom uređenošću strukture djelomično mikrokristalične građe [14]. Na slici 2 su prikazane alotropske modifikacije ugljika.



a) grafit

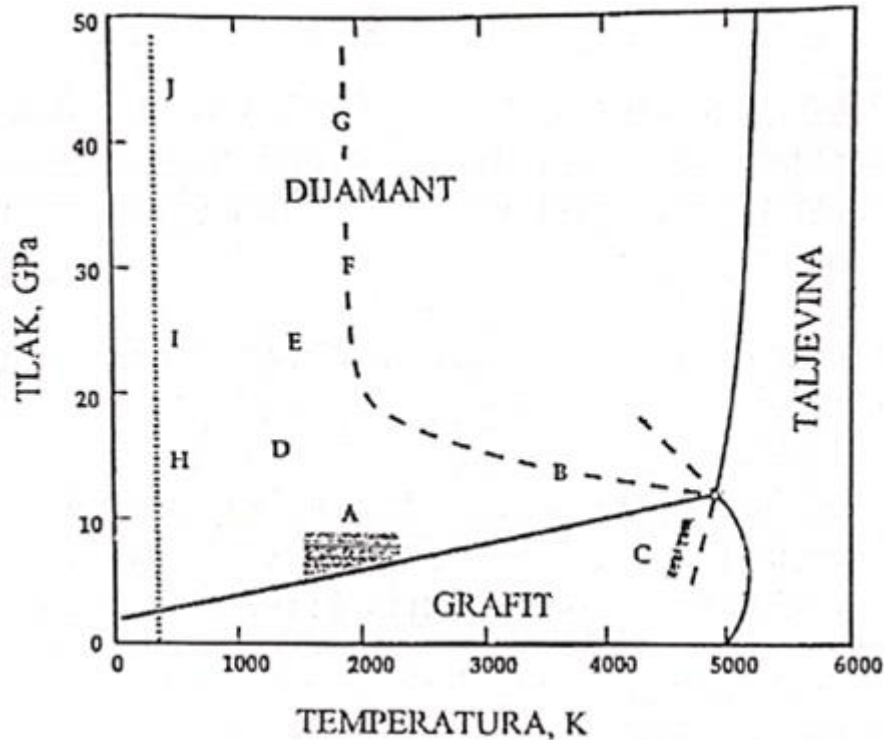
b) dijamant

c) fuleren

Slika 2. Alotropske modifikacije ugljika: a) grafit; b) dijamant; c) fuleren [15]

Fazni dijagram ugljika

Iz faznog dijagrama ugljika (slika 3) je vidljivo da je pri normalnim uvjetima grafit stabilna čvrsta faza, dok je dijamant kao druga čvrsta faza stabilan samo pri visokim tlakovima. Tek nakon 1000 K dijamant se sporo transformira u grafit, dok su za prijelaz grafita u dijamant potrebni ekstremno visoke temperature i tlakovi.



Slika 3. Fazni dijagram ugljika [16]

Grafit

Svojstva grafita objašnjavaju se njegovom strukturom kao posljedicom sp^2 hibridizacije pri čemu atom ugljika tvori sa svoja tri vanjska elektrona tri jednostruke veze, dok četvrti elektron sudjeluje u stvaranju π -veze te predstavlja delokalizirani elektron. Slojevi atoma u grafitu se sastoje od pravilnih šesterokuta s razmakom C-C od 0,142 nm i svakom drugom dvostrukom vezom. Mastan opip grafita i njegova mekoća posljedica su relativno velike udaljenosti među slojevima (0,335 nm) u heksagonalnoj rešetki zbog slabih Van der Waalsovih sila. Visoko talište se objašnjava jakim kovalentnim vezama između atoma u jednom sloju, što otežava stvaranje nereda potrebnog za taljenje. Metalni sjaj i električna vodljivost povezuju se s pokretnim elektronima dvostruke veze (jedan slobodan elektron) koji se mogu pokretati od jednog do drugog atoma.

Dijamant

U dijamantu su svi ugljikovi atomi sp^3 hibridizirani te je svaki atom ugljika tetraedarski povezan kovalentnom vezom s ostala četiri ugljika. Zahvaljujući takvoj strukturi dijamant je izuzetno čvrst. Ustvari, to je najtvrdja poznata tvar. Savršen dijamant zapravo je samo jedna molekula atoma ugljika. Sva četiri elektrona su sparena, tj. sve četiri sp^3 hibridne orbitale su popunjene, što ga čini dobrim električnim izolatorom. Zbog pravilne strukture dobar je vodič topline.

Fuleren

Kao treća alotropska modifikacija ugljika fuleren je otkriven 1985. godine. Sastoji se od velikog broja ugljikovih atoma u obliku poliedara (npr. C^{60} je u obliku nogometne lopte). Postoje fulereni sačinjeni od različitog broja ugljikovih atoma i različitih veličina. Ugljikovi atomi u fullerenskoj molekuli raspoređeni su unutar peterokuta i šesterokuta. U molekuli fulerena C^{60} svaki je atom ugljika sp^2 hibridiziran. Fulereni su vrlo stabilne kristalne i tvrde tvari koje će zbog svoje jedinstvene građe i svojstava naći primjenu kao supravodiči, maziva, katalizatori, te u medicini [17].

U elementarnom obliku ugljik je temelj za dobivanje mnogih industrijskih proizvoda bez kojih je nezamisliva suvremena civilizacija, a područja primjene ugljika se svakodnevno proširuju. Tako se npr. grafit upotrebljava za izradbu olovaka, lučnih svjetiljki, četkica i kontakata za električne motore, u metalurgiji za izradbu lonaca i kalupa za taljenje i za lijevanje metala, kao vatrostalni materijal. Poznata je njegova upotreba kao maziva, suspendiran u ulju dobro je sredstvo za zaštitu od korozije. Ultračisti grafit služi kao moderator neutrona u nuklearnim reaktorima, zatim za proizvodnju ugljičnih (grafitnih) vlakana, pirolitičkog grafita itd. [14].

4.2. Ugljični materijali

Zbog sve veće primjene ovih materijala i znanosti koja je posvetila sve više vremena razvoju i istraživanju njihovih svojstava, s ciljem utvrđivanja strukture (osnovni strukturni raspored ugljikovih atoma u heksagonalnoj planarnoj mreži) i mogućnostima za daljnju upotrebu i primjenu. Ugljični materijali su materijali sastavljeni od ugljika pri čemu se isključuju spojevi ugljika s drugim elementima. Osim tradicionalnih ugljičnih materijala koje čovjek pozna odavno kao što su čađa i ugljen, u zadnjih nekoliko desetljeća razvijaju se novi ugljični materijali poput grafena, ugljičnih vlakana, ugljičnih kompozitnih materijala, nanocjevčica, staklastog ugljika itd. U tablici 1 je dan pregled kontrolirajućih faktora u proizvodnji različitih ugljičnih materijala dobivenih karbonizacijom odgovarajućih ugljičnih sirovina [18].

Tablica 1. Pregled ugljičnih materijala [18]

Stanje tijekom karbonizacije	Ugljični materijal	Kontrolirajući faktor za proizvodnju	Glavni strukturni i/ili teksturni oblik	
Ugljična sirovina	Čvrsta faza	Čađa	Nanočestice	
		Pirolički ugljik	Visoka koncentracija sirovine	Prionitelna orijentacija molekula
		VGCF (u pari rastuća ugljična vlakna)	Taloženje na podlogu (substrat) Prisutnost katalizatora	Katalizator iste veličine / oblika
	Plinovita faza	(Ugljični filament/nanovlakna)		
		Fulereni	Kondenzacija para ugljika	Molekule nano veličine
		Ugljične nanocjevčice	Kondenzacija para ugljika (sa ili bez katalizatora)	Rast u dužinu i širinu, mogućnost savijanja i izvijanja (cik-cak, oblik serpentina i sl.)
	Tekuća faza	Dijamantni ugljici	Kondenzacija organskih para	sp^3 i sp^2 vezanje
		Koks	Unutarnji tlak	Stvaranje i rast mezofaze
		Grafit	Visokotemperaturna obradba	Stvaranje i rast mezofaze
		Ugljična vlakna (smolna)	Međusobna povezanost atoma u tanke niti («Pređenje»)	Stvaranje i rast mezofaze
Čvrsta faza	Aktivirani ugljik	Brza karbonizacija/aktivacija	Nanopore	
	Ugljična vlakna (PAN)	Polagana karbonizacija	Kristaliti nanoveličina djelomično orijentirani	
	Staklasti ugljik	Polagana karbonizacija	Nanopore, kristaliti nanoveličina djelomično orijentirani, nepropustan	
	Viskooorijentirani grafiti	Visokomolekularna orijentacija	Viskooorijentirani kristaliti	

5. NAFTNI KOKS

5.1. Nafta

5.1.1. Postanak nafte

Nafta je organskog podrijetla, nastala je dugotrajnim taloženjem biljnih i životinjskih organizama, kao što su npr. razne kopnene biljke, alge, fitoplanktoni, zooplanktoni u anaerobnim uvjetima. Njihove komponente lipidne, proteinske, ligninske i celulozne imale su veliku važnost prilikom stvaranja organske tvari [19,20]. Uz organske tvari nalaze se i mineralne čestice koje se talože i stvaraju sedimentne stijene. Proces pretvorbe odvijali su se u nekoliko stadija:

- u početnom stadiju gdje temperatura nije bila previsoka organska je tvar biokemijskim reakcijama prešla u kerogen. To su kompleksne makromolekule u kojima su kondenzirane cikličke jezgre bile međusobno povezane heteroatomnim i alifatskim lancima.
- daljnjim taloženjem nakupljenog sedimenta naslage koje su sadržavale velike količine dospjele su u veće dubine i bile izložene visokim tlakovima i temperaturama. U tom stadiju započinju procesi krekiranja kerogena što je dovelo do nastajanja tekućih naftnih ugljikovodika. Prilikom daljnjeg povećanja temperatura procesom krekiranja bili su izloženi i novonastali ugljikovodici, što je dovelo do transformacije dugolančastih ugljikovodika, u manje molekule, pri čemu su nastali takozvani mokri, a potom i suhi plinovi.

Najveće rezerve nafte u svijetu nalaze se u Venezueli, Saudijskoj Arabiji, Iranu, Iraku, Kuvajtu i Ujedinjenim Arapskim Emiratima [21].

5.1.2. Sastav nafte

Nafta je prirodna tvar koja se nalazi u Zemljinoj kori, fosilno je gorivo kao i ugljen i prirodni plin. Kemijski sastav sirove nafte može prilično varirati jer ovisi o vrsti nafte, tj. o izvornom tipu i zrelosti organske tvari i njezinu očuvanju u ležišnim stijenama te o uvjetima u sedimentacijskom okolišu. Prosječni je elementarni sastav nafte: 84 do 87 % ugljika, 11 do 14 % vodika, 0,1 do 3 % sumpora (najviše 7 %), 0,1 do 0,6 % dušika (najviše 3 %), 0,1 do 1,5 % kisika (najviše 2 %), 0,01 do 0,03 % teških metala (oko 40 metala). Sirova nafta pretežno se sastoji od velikoga broja različitih ugljikovodika. To su: zasićeni ugljikovodici, alkani (parafini) od metana do asfaltena i cikloalkani (cikloparafini ili nafteni), prvenstveno derivati ciklopentana i cikloheksana, zatim aromatski ugljikovodici (benzen, alkilbenzeni, naftalen, alkilnaftaleni), smole i asfalteni [19].

5.1.3. Postupci prerade nafte

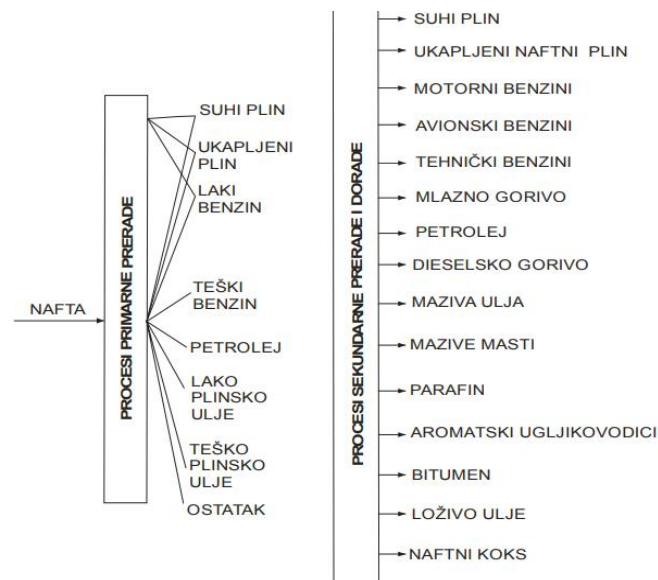
Postupci prerade nafte su tzv. primarni i sekundarni [22]. Primarni postupci prerade nafte su oni kojima se ne mijenjaju veličina i struktura molekule ugljikovodika. To su [23].:

1. Frakcijska destilacija, atmosferska i vakuum
2. Ostali postupci (adsorpcija, ekstrakcija, apsorpcija i sl.)

Sekundarni postupci prerade nafte su oni kojima se mijenjaju veličina ili vrsta spojeva u nafti, a to su [23,24]:

1. Krekiranje (cijepanje većih molekula u manje):
 - toplinsko (Koking, Visbreaking)
 - katalitičko (FCC)
 - hidrokrekiranje
2. Pregradnja molekula:
 - izomerizacija
 - reforming
3. Povećanje molekulske mase (proces suprotni krekiranju):
 - polimerizacija
 - alkiliranje
4. Obrada vodikom:
 - idrodesulfurizacija
 - hidrogenitroifikacija.

Osnovni proizvodi prerade nafte su: motorni benzini, dizelska goriva, loživa ulja, maziva ulja, bitumen i koks (slika 4).



Slika 4. Proizvodi koji se dobivaju preradom nafte [24]

5.2. Proizvodnja naftnog koksa

Naftni koks se dobiva procesom koksiranja (pirolize) iz ostataka primarnih i sekundarnih procesa prerade nafte. U sirovini za koksiranje prisutne su smole i asfalteni. Strukture smola vrlo su slične strukturi asfaltena. Razlika u molekulskim masama smola i asfaltena je oko 200 do 300, s time da je molekulska masa smola manja za navedeni iznos od molekulske mase asfaltena. Primjenom postupka dealkilacijom alifatskih pokrajnih lanaca, asfalteni će prijeći u smole. Uz prethodno navedene prisutni su još i aromatski spojevi s relativno jednostavnom strukturom. Građeni su od policikličkih prstenova sa šest ugljikovih atoma. U strukturi asfaltena prisutni aromati predstavljaju kondenzirane planarne sisteme koji se ujedno nazivaju i klasteri [2].

Piroliza naftnih ostataka složen je proces, reakcije dehidrogencije i polimerizacije dovode do stvaranja aromatskih planarnih makromolekula pri temperaturama od oko 400 °C do 450 °C. Nastaju velike molekule (s relativnim molnim masama od oko 2000 g/mol), tzv. molekule mezogena.

Prilikom izbora sirovine za koksiranje vrlo je bitan odnos H : C, s time da na taj odnos utječe sadržaj smola, policikličkih aromatskih ugljikovodika, a naročito se ubrajaju asfalteni čijim povećanim sadržajem opada odnos C : H. Sirovina koja se pokazala kao dobra za dobivanje visokokvalitetnog koksa su ostaci termičkog i katalitičkog krekinga, gdje se odnos C : H kreće od 1,0 do 1,4. Godine 1965. Brooks i Taylor su zapazili da prilikom koksiranja smole pri temperaturi od oko 400 °C dolazi do izdvajanja nove faze. Novonastalu fazu koja je ujedno optički aktivna, polutekuća faza (tekući kristal), a predstavlja preteču osnovnih strukturnih elemenata karbonizirane smole, nazvali su mezofazom. Također su objasnili da je moguća transformacija pirolizirane tekuće faze izotropnih svojstva u anizotropnu mezofazu.

Nastajanje mezofaze opisuje se kao proces kristalizacije iz tekuće faze koji se sastoji od tri osnovna stupnja: nukleacije, rasta i koalescencije (sljepljivanja) mezofaznih kuglica. Paralelnim svrstavanjem velikih planarnih mezofaznih molekula nastaju strukturni elementi slični lamelama koji predstavljaju osnovicu strukture grafitizirajućih ugljika. Očvršćivanjem mezofaze izotropna masa konačno prelazi u anizotropni materijal koji karakteriziraju morfologija površine, veličina i orijentacija kristalita.

Uporabom navedenog mehanizma, prilikom stvaranja viskozne mezofaze iz smola, postoji mogućnost nastajanja koksne mase. Ako općenito govorimo o karboniziranim tvarima, one nastaju uslijed povećanja udjela ugljika. Prilikom procesa karbonizacije u samom početku procesa, dolazi do nastajanja naftnog koksa pritom će proces odgovarati reakcijama termičke razgradnje i molekulske kondenzacije uz odgovarajuće fizičke promjene. Primjenom postupaka temperaturne obrade koksne mase pri temperaturama od 600 do 1000 °C dolazi do izdvajanja lako hlapljivih komponenti, sređivanja strukture koksa. Proces polimerizacije dovodi do porasta kristalita, a ujedno i doprinosi smanjenju međuplošnog razmaka. U uporabi su: diskontinuirano koksiranje, kontinuirano koksiranje (Fluid Coking) i polukontinuirano (Delayed Coking). Postupak čija je primjena najčešće korištena je polukontinuirano koksiranje koje se ujedno naziva i komorno koksiranje. Koks dobiven kontinuiranim koksiranjem ima visoki sadržaj pepela i metalnih konstituenata, a nije primjenjiv zbog drugih fizikalnih i kemijskih osobina za daljnju proizvodnju (npr. anoda ili sintektičkog grafita).

Koks dobiven nekim od navedenih postupaka pri 750 °C naziva se „zeleni koks“. Ima veći sadržaj isparljivih tvari i nesređenu strukturu zbog čega se primjenjuje u daljnjoj toplinskoj obradi postupkom kalcinacije. Fizikalno – kemijska svojstva zelenog naftnog koksa prilikom procesa kalcinacije prolaze kroz značajne promjene. Promjene se mogu uočiti kao znatno smanjenje volumena, povećanje gustoće, smanjen sadržaja pepela, povećanje toplinske i električne vodljivosti i sadržaja isparljivih tvari. Ovakve promjene dovode do promjene strukture koksa. U početku procesa kalcinacije dolazi do isparavanja adsorbiranih isparljivih tvari te ujedno odvajanja bočnih lanaca. U tom procesu dolazi do stvaranja slobodnih radikala koji reagiraju s vodikom ili metilnom grupom, što daje stabilne produkte: CH₄, C₂H₆, H₂, H₂S i slične produkte. Dolazi do smanjenja sumpora i sređivanja strukture koksa [2].

5.3. Svojstva i primjena naftnog koksa

Prerodom nafte moguće je dobivanje raznih produkata. Postoje mnogi sekundarni produkti prerade nafte, pa se naftni koks određeno vrijeme koristio prvenstveno kao gorivo bez ikakve značajne vrijednosti. Razvojem samih postupaka prerade postoji mogućnost dobivanja visokovrijednog produkta (kalcinirani koks premium i regularni) koji je pronašao svoju primjenu u sljedećim proizvodima: grafitne elektrode, abrazivi, karbidi, anodni blokovi, konstrukcijski i ostali ugljični materijali. Za dobivanje koksa određene strukture potrebno je upotrijebiti različite sirovine u različitim uvjetima proizvodnje. Ta svojstva se odabiru ovisno o kasnijoj uporabi koksa.

„Zeleni“ naftni koks prvenstveno se upotrebljava kao gorivo, a razlog tomu je mali sadržaj pepela i visoka ogrijevna vrijednost. Uz njegovu primjenu kao goriva postoji mogućnost uporabe kao čistog reaktanta prilikom dobivanja kalcija i silicij karbida. U proizvodnji sirovog željeza upotrebljava se umjesto metalurškog koksa u visokim pećima, pri čemu se postupak poskupljuje. Kalcinirani naftni koks čiji udio sumpora je vrlo nizak i također udio metala i sumpora, može se upotrijebiti za izradu elektroda od željeza i čelika te ujedno i u obojenoj metalurgiji, i posebice kod proizvodnje aluminija [2, 22].

6. UGLJIČNI KOMPOZITI (C – C KOMPOZITI)

Ugljični kompozit sastoji se od ugljične matrice u kojoj se nalaze također ugljična vlakna u svrhu očvršćivanja kompozita. Svrha uporabe ovih materijala je spajanje i iskorištavanje svojstava koja nude kompoziti ojačanim vlaknima (visoka čvrstoća, tvrdoća, krutost i dr.) u kombinacijama sa strukturnom keramikom. Još jedno svojstvo pridonosi rasprostranjenosti i širokoj uporabi ovih materijala, a to je prvenstveno sposobnost zadržavanja mehaničkih svojstava u uvjetima visokih temperatura. U samome početku razvoj tehnologije bio je izrazito spor, a sve to odnosilo se i na proizvodnju ugljičnih kompozita. Krajem 1960. godine ovi materijali postaju okosnica razvitka nove inženjerske grane koja se fokusira na razvoj ove vrste materijala. Godine 1970. dolazi do izrazitog razvoja C – C kompozita pogotovo u SAD-u i Europi, prvenstveno se to odnosi za vojnu industriju. C – C kompoziti su tada pronalazili svoju primjenu i u svemirskoj industriji prilikom izgradnji raketa i drugih dijelova [2].

Svojstva zbog kojih su ugljični kompoziti u tako širokoj primjeni su otpornost na toplinske udare, mali koeficijent termičkog istezanja, visoki modul elastičnosti, niska gustoća, visoka čvrstoća, mali koeficijent trenja, visoka abrazivna otpornost, visoka električna provodljivost i dr.

Glavni nedostatak koji se može navesti za ugljične materijale je mala otpornost prema oksidaciji. Razlog tomu je što ugljični materijali reagiraju s kisikom već pri temperaturama od 482 °C. Za sprječavanje oksidacije postoje razni postupci, a najčešći su: nanošenje zaštitnog sloja i impregnacija oksidacijskih inhibitora [25].

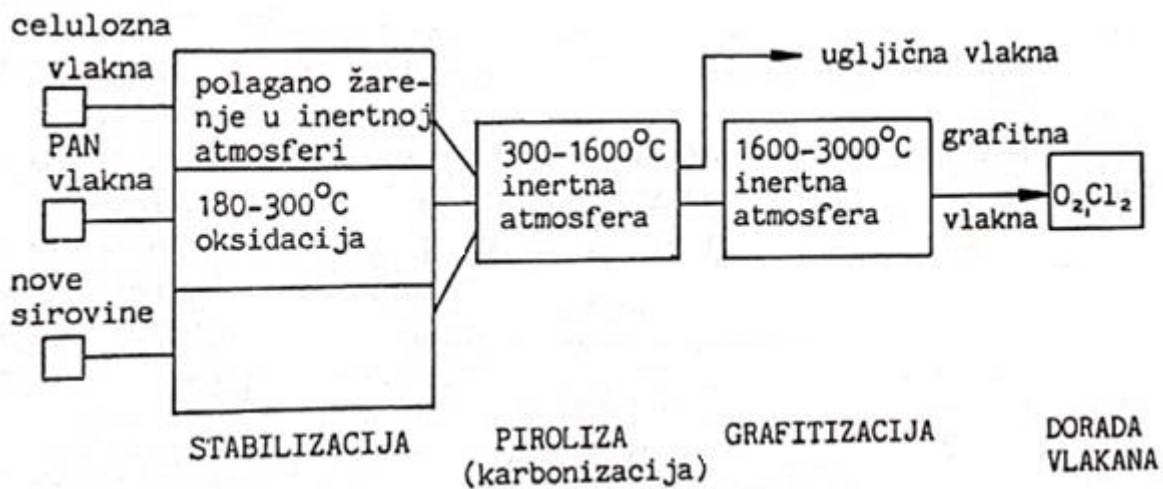
6.1. Ugljična vlakna

Ugljična vlakna (C-vlakna) koja se odlikuju visokom čvrstoćom i modulom elastičnosti našla su svoju primjenu u modernoj tehnologiji s naglaskom na njihovu važnu ulogu. Upotrebljavaju se u proizvodnji jakih i laganih, ali žilavih i toplinsko otpornih materijala na osnovi ugljika. Po sastavu i strukturi ugljična vlakna su vrlo jednostavna i sastoje se od međusobno povezanih atoma ugljika u niti. Osnovna strukturna jedinica kojom se može prikazati struktura ugljičnih vlakana je uvijeni ugljični sloj koji je karakterističan za tu strukturu i definiran duljinom, debljinom i promjerom savinutog C ugljika. Veličina kristalita (L_c) iznosi približno 20 nm, a udaljenost ovih vlakana je 0,337 nm. Razlika između vlakana određena je ili po tehnološkom procesu na koji način se dobije ili po stupnju središnjosti strukture, a postoji još i podjela po sadržaju ugljika u vlaknima. Bitan utjecaj tijekom primjene ovih vlakana ima sama dužina vlakana. Kritična dužina vlakna je od velikog značaja tijekom očvršćivanja i skrućivanja kompozitnih materijala [2, 25].

Za direktnu upotrebu ovih vlakana u inženjerskoj primjeni, ove materijale potrebno je ugraditi u materijale za izradu matrice kako bi tvorili ugljična vlakna. Matrica pri proizvodnji ugljičnih kompozita služi kako bi povezala vlakna zajedno, prenijela opterećenja na vlakna i zaštitila ih od oštećenja i vanjskih utjecaja. Kompoziti ojačani vlaknima prvenstveno se proizvode za poboljšanje mehaničkih svojstava kao što su čvrstoća i žilavost. Zbog svojih svojstava ugljična vlakna se sve više primjenjuju za izradu oklopa koji se primjenjuje za razna vozila. Uz ovu primjenu još jedan razlog zbog kojeg proizvodnja C – C kompozita je u porastu je zadržavanje svojstava na vrlo visokim temperaturama. Prema dužini vlakana kompozite je moguće podijeliti na: kompoziti s dugim vlaknima (kontinuirani kompoziti ojačani vlaknima) i kompoziti s kratkim vlaknima (diskontinuirani kompoziti ojačani vlaknima). Na svojstva materijala ima veliki utjecaj primjena diskontinuiranih vlakana, a razlog tomu je sama dužina vlakana. Kod kontinuiranih vlakana situacija je malo drugačija, razlog tomu je što se sila ili težina djelovanja nekog predmeta na materijal prenosi direktno na vlakna, uz to vlakna u smjeru opterećenja predstavljaju glavni nosivi element. Matrice koje se najčešće upotrebljavaju za izradu kompozita ojačanim vlaknima su polimerni materijali koji se mogu podijeliti u dva različita tipa: termoreaktivni i termoplastični. Od ranih dana razvoja pa sve do danas moguća je uporaba ugljičnih vlakana koji se odlikuju raznim vrstama ugljičnih vlakana s time da se svaka pojedinačna vlakna odlikuju i posebnim karakteristikama i svojstvima. Postoji mogućnost kombinacije vlakana u širokom rasponu, pa postoji i širok raspon njihovog povezivanja od „pletениh“, vlaknastih oblika, jednostruko, dvostruko i višestruko usmjereni ojačani kompoziti i dr. Uporabom kompozita niže cijene, može se očekivati da u njihovoj se strukturi tada nalaze široki raspon materijala od filca, tkanine pa sve do sistema koji u sebi sadrži kratka vlakna. Ukoliko dolazi do upotrebe pojačanih vlakana, postoji mogućnost kombiniranja tih vlakana s bilo kojim oblikom grafita. Za razvoj ugljičnih kompozita potrebno je ispuniti dvije točke u razvoju ovih materijala, što bi dovelo do povećanja primjene, raširenosti u druge industrije i u konačnici njegovog daljnjeg razvoja. Uz sve to treba naglasiti da je tržište također bitna stavka za ugljične kompozite, s time da zbog visoke cijene ovih materijala mnoga tržišta su ograničena.

Ovi materijali su našli primjenu u „visokoj tehnologiji“, gdje se troškovi nastali u procesima izrade, primjene i dr. mogu opravdati samo na način poboljšanja performansi (npr. dijelovi zrakoplovnog motora), s time da je naglasak kao najbitnija stavka u razvoju ovih materijala sprječavanje oksidacije. Također se nalazi i manji broj kritičnih stavki koje ne predstavljaju veliki problem, ali ipak traže određenu pozornost (slaba mehanička svojstva matrice i dr.) [26].

Sirovine koje će se upotrebljavati za proizvodnju ugljičnih vlakana moraju imati sposobnost isprepletanja u tanke niti. To su tvari organskog podrijetla kao što su: celulozne tvari, linearni polimeri, također i naftne smole iz kojih se dobiva naftni koks. Proizvodnja ugljičnih vlakana odvija se postupno, kroz faze stabilizacije, pirolize (karbonizacije), grafitizacije i dorade vlakana (slika 5). Proces pirolize celuloznih vlakana odvija se na 1000 °C u prisutnosti inertne atmosfere, dok poliakrilonitrilna (PAN) vlakna počinju stabilizirati već pri 180 – 300 °C. U strukturi dolazi do umrežavanja polimernih molekula, što će osigurati stabilnost cjelokupne mase pri daljnjem zagrijavanju koji se odvija u ovom stupnju. Također u unutarnjoj strukturi može doći do pojave vlakna prilikom istezanja, što u konačnici doprinosi sređivanju strukture i poboljšavanju mehaničkih svojstva. U inertnoj atmosferi pri temperaturi od 1600 °C dolazi do uklanjanja isparljivih nusprodukata CO₂, H₂O, NH₃, N₂, HCN i dr. (slika 5). Ukoliko proces proizvodnje vlakana dosegne temperaturu od 1800 °C i više, dolazi do grafitizacije (dorada vlakana) vlakana s visokim modulom elastičnosti. Postoje i dodatne obrade vlakana ovisno o njihovoj namjeni čime se mogu dodatno poboljšati njihova svojstva. Postupci koji se primjenjuju su oksidacija u atmosferi kisika i klora, također moguća je impregnacija vlakana s otopinama persulfata, soli kobalta, željezo (II) peroksida ili kiselinama [2].



Slika 5. Faze proizvodnje ugljičnih vlakana [2]

6.2. Proizvodnja ugljičnih kompozita

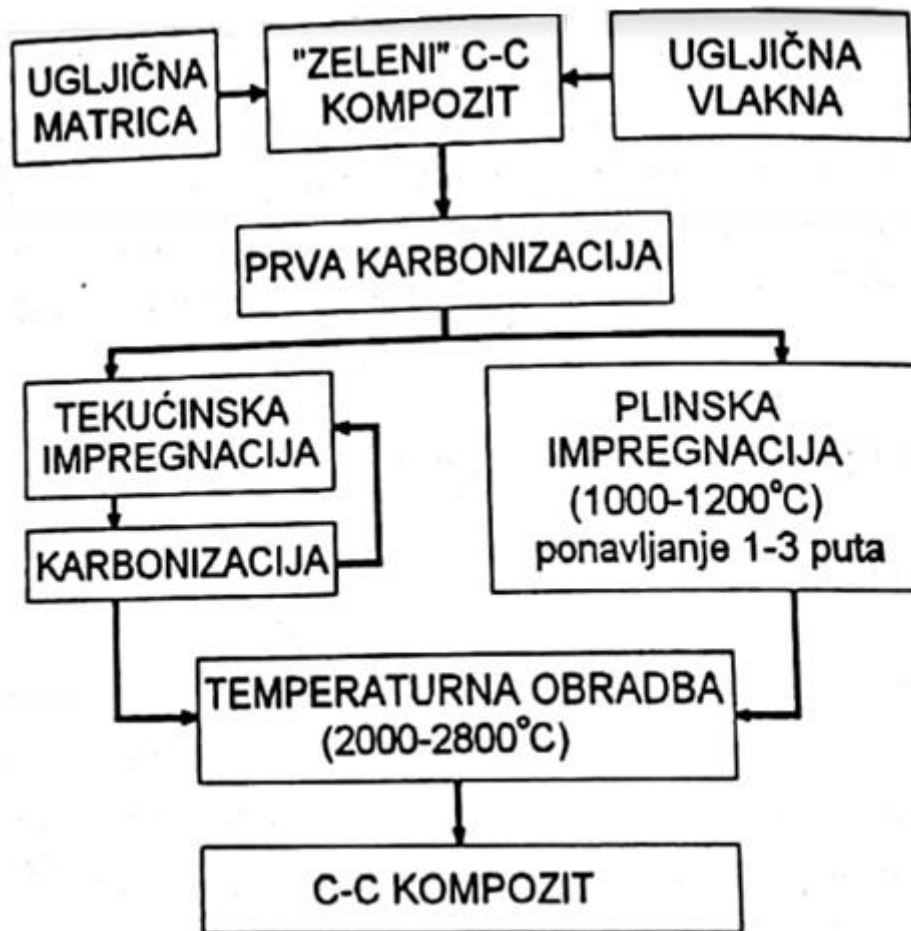
Prilikom proizvodnje C – C kompozita upotrebljavaju se ugljična vlakna koja su ujedno i punilo, kao primarni ugljik, dok pritom iz ugljičnih matrica (smola) nastaje sekundarni ugljik. Matrica (ojačalo) može biti smola naftnog podrijetla iz koje tijekom procesa proizvodnje ugljičnih kompozita u uvjetima visokih temperatura nastaje naftni koks. Ugljično punilo daje krute čestice koje se još nazivaju primarni ugljik te se zatim miješaju s vezivom koje se u procesu karbonizacije pretvara u sekundarni ugljik. Rezultat ovoga procesa je ugljični kompozit „sveugljični“ materijal u dvije faze.

Ukoliko se želi proizvesti C – C kompozit osnovu treba činiti ugljično vlakno, gdje se u unutrašnjosti kompozita (kosturu) iskorištava čvrstoća i krutost vlakana koja je izrazito jaka u smjeru osi vlakana. Razlog velike čvrstoće se može smatrati kao posljedica prisutnosti jake σ -veze koja je prisutna među ugljikovim atomima unutar jednog sloja, u stvari visoke usmjerene orijentacije slojeva [27].

Zeleni C – C kompozit se daje toplinski obrađivati i impregnirati sve do konačnog C – C kompozita (slika 6). Primjenom postupaka karbonizacije tekuće matrice dobiva se slojevita struktura. Visoke temperature grafitizacije (2000 – 2800 °C) dovode do rekristalizacije i oblikovanja skoro idealne grafitne rešetke, s time se može razaznati smjer u kojem se odvija kristalno sređivanje, a to je u ovom slučaju u smjeru c – osi koje je okomito na smjer slojeva. Ovim načinom postiže se visoka vlačna čvrstoća, ali također dolazi do gubitka žilavosti između slojeva zbog niskog modula elastičnosti. Time nastaju dvije točke u proizvodnji C – C kompozita koje treba ispuniti za dobivanje kvalitetnog kompozita: potrebna je prisutnost visoke usmjerenosti strukture ugljičnog vlakna, kojeg karakterizira smanjena moć grafitizacije te suprotno, dobro grafitizirajuća matrica koja daje slojeve i slojevitu strukturu, pri čemu slojevitu strukturu karakterizira dobra žilavost. Poliakrilonitrilna vlakna (PAN-vlakna) su dobar kostur primarnog ugljika koji se nalazi u C – C kompozitima, te ujedno su negrafitizirajući materijal. Kao matrica mogu se upotrijebiti fenolne smole, smola katrana kamenog ugljena, naftne smole i dr.; tj. upotrebljavaju se spojevi koji će postupkom pirolize dati grafitizirajući sekundarni ugljik.

Za impregnaciju kostura na osnovi kostur C – C kompozita upotrebljavaju se dvije metode: plinska i tekućinska. Prilikom uporabe procesa taloženja impregnacijskog ugljika iz plina upotrebljavaju se isparljivi ugljikovodici kao što su: metan, propan, benzen i drugi nisko molekularni spojevi. Plinska impregnacija je bila primarna metoda pri proizvodnji C – C kompozita, međutim sve više je u uporabi tekućinska impregnacija, a razlog tomu je što je ovaj način brži i učinkovitiji. Naime tekućina koja se upotrebljava za impregnaciju ima veliko iskorištenje ugljika [2].

Ugljik proizveden primjenom industrijskog inženjeringa, a na to se odnosi velika većina samog ugljika, mogu se svrstati u kategoriju kompozita koji su punjeni česticama. Mogu se proizvoditi na način da se primijeni postupak u kojem se ugljik upotrebljava kao punilo pri čemu je vezano s organskom tekućinom, prekursorom, ujedno je oblikovan, podvrgnut procesu karbonizacije i prema potrebi se grafitizira pri temperaturi od 2700 °C. Sama faza punjenja predstavlja općenito neki oblik grafitibilnog koksa koji se proizvodi pirolizom u tekućoj fazi. Veziva koja se upotrebljavaju mogu biti smole kao što su: fenolne, furanske ili obične smole. Pri temperaturi od oko 2000 °C postiže se najbolje sređivanje strukture, dok više temperature grafitizacije (2600 °C) mogu dovesti čak i do oštećenja mikrostrukturnog veziva i impregnacijskog sloja [27, 28].



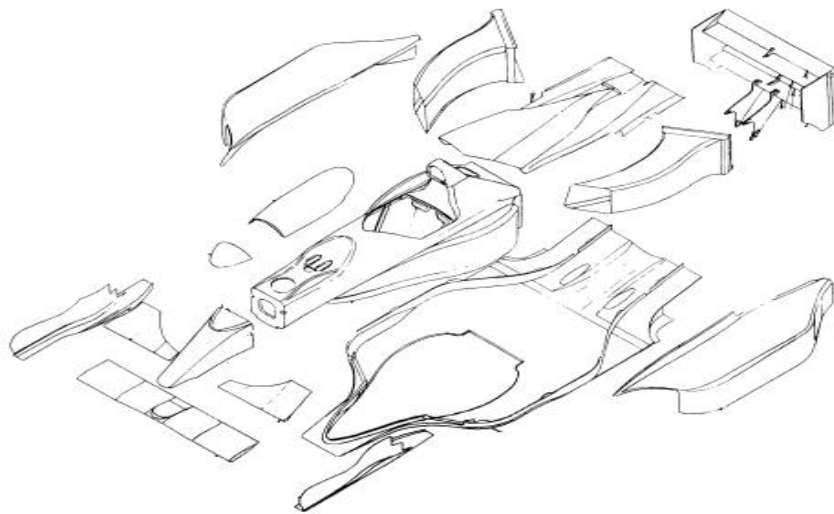
Slika 6. Postupak proizvodnje C – C kompozita [28]

6.3. Svojstva i primjena ugljičnih kompozita

Ugljični kompoziti ili C – C kompoziti koji su ojačani ugljičnim vlaknima su čisti sintetički elementarni ugljik. Pokazuju sljedeće karakteristike: velika žilavost, pseudoelastičnost, vrlo su lagani te primjenom različitih načina proizvodnje moguće je dobiti materijale s različitim svojstvima. Ugljični (C – C) kompoziti su visokotemperaturni materijali kao i svaki grafitni materijali. Svojstva materijala su: dobra toplinska postojanost, visoka otpornost na toplinske promjene, niska toplinska rastezljivost, velika čvrstoća i krutost pri visokim temperaturama. Ovi materijali imaju nedostatak koji se može iskazati u mogućnosti gubitka mase u obliku prašine u uvjetima uporabe. Osim ovog postoji također još jedan veći nedostatak C – C kompozita, a to je osjetljivost na oksidaciju, posebno ukoliko se nalaze u temperaturnom području od 1400 °C. Također se može navesti još jedan nedostatak, a to je visoka cijena C – C kompozita [2]. Nadalje ugljični kompozitni materijali se odlikuju specifičnim svojstvima kao što su: otpornost na koroziju, laka obradivost, otpornost na trošenje i biokompatibilnost, zbog koje sve češće nalaze primjenu u medicini. Ugljični materijali s ovakvim karakteristikama i svojstvima danas uspješno zamjenjuju neke druge materijale. Ugljični kompoziti primjenjuju se u medicini kao zamjena za oštećene ljudske dijelove tijela (umjetni kukovi, bedrene kosti, dijelovi kralježnice i dr.).

Također imaju široku primjenu u zrakoplovnoj i svemirskoj industriji bez kojih se ove industrijske grane ne bi mogle zamisliti zbog toga što su vrlo lagani i pokazuju izvrsna svojstva na visokim temperaturama [2].

Bitne industrijske grane na koje se posebno odnosi primjena i razvoj ovakvih materijala su zrakoplovna, podvodna i automobilska industrija. Velika potražnja za materijalima specifičnih svojstava (niska gustoća, velika izdržljivost, krutost, otpornost na abraziju i udarce) u zrakoplovnoj industriji potaknula je inženjere različitih grana za otkrivanjem i razvojem takvih materijala [25, 29]. Na slici 7 su prikazani dijelovi „Formule 1“ koji su proizvedeni od C – C kompozita [27].



Slika 7. Dijelovi „Formule 1“ od ugljičnih kompozita [27]

7. ZAKLJUČAK

Kompoziti kako obični tako i ugljični su kombinacija dvaju ili više materijala pri čemu tvore nove materijale sa specifičnim svojstvima. U sastavu ugljičnih kompozitnih materijala (C - C kompoziti) su i matrica i ojačalo od materijala bogatog ugljikom. U proizvodnji ugljičnih kompozitnih materijala ugljična vlakna (primarni ugljik) su ojačalo, dok sekundarni ugljik nastaje iz ugljične matrice – smole. Prilikom proizvodnje ugljičnih kompozita iz naftnih smola nastaje naftni koks koji sa svojom strukturom i svojstvima uvelike doprinosi svojstvima kao matrica kompozita.

Krajem 1960. godine ovi materijali postaju okosnica razvitku nove inženjerske grane koja se fokusira na njihov razvoj. Godine 1970. dolazi do izrazitog razvoja C – C kompozita pogotovo u SAD-u i Europi, prvenstveno se to odnosi na vojnu industriju i svemirsku industriju. Svojstva materijala, napravljenih od C – C kompozita su: dobra toplinska postojanost, visoka otpornost na toplinske promjene, niska toplinska rastezljivost, velika čvrstoća i krutost pri visokim temperaturama. Kompozitni materijali imaju nedostatak koji se može iskazati u mogućnosti gubitka mase u obliku prašine prilikom njihove upotrebe. Također još jedan veći nedostatak C – C kompozita je osjetljivost na oksidaciju, posebice ukoliko se nalaze u temperaturnom području od 1400 °C, također se može navesti još jedan nedostatak, a to je visoka cijena C – C kompozita.

Bitne industrijske grane na koje se posebno odnosi primjena i razvoj ovakvih materijala su zrakoplovna, pomorska i automobilska industrija. Velika potražnja za materijalima specifičnih svojstava (niska gustoća, velika izdržljivost, krutost, otpornost na abraziju i udarce) kojima se odlikuju ugljični kompoziti (C – C kompoziti) dovodi do njihove primjene najviše u zrakoplovnoj industriji.

8. LITERATURA

1. T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002
2. M. Legin-Kolar, A. Rađenović, Ugljični materijali, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2002.
3. <https://www.f1puls.com/5761/tehnikalije-za-laike-karbonska-ugljicna-vlakna/> (25.10.2018)
4. F. Kovačiček, Đ. Španiček, Materijali, osnove znanosti o materijalima, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.
5. <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/1%20NNUvod.pdf> (13.2.2019.)
6. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=60649> (15.2.2019.)
7. Gabrić, S. Šitić, Materijali 1, Sveučilište u Splitu, Split, 2012.
8. https://bib.irb.hr/datoteka/866095.Dentalni_materijali_50_dpi.pdf (15.2.2019.)
9. <https://repozitorij.vuka.hr/islandora/object/vuka:355/preview> (5. 2.2019.)
10. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=5387> (15.2.2019.)
11. https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1369657197-0-materijaliikompoziti2013.pdf (25.2.2019)
12. https://www.google.hr/search?source=hp&ei=VVtlXLGvO4qPlwSuo6HQDQ&q=J.+Krizbergs%2C+V.+Gutakovskis+Kompozitni+materijali+2016.&btnK=Google+Search&oq=J.+Krizbergs%2C+V.+Gutakovskis+Kompozitni+materijali+2016.&gs_l=psy-ab.3..35i39.2909.2909..6814...0.0..0.138.235.1j1.....0....2j1..gws-wiz.....0.qjRpkuJaR7U (14.2.2019.)
13. <https://repozitorij.politehnika-pula.hr/islandora/object/politehnikapu:55/preview> (14.2.2019.)
14. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=62997> (12.2.2019.)
15. <https://www.jw.org/hr/izdanja/casopisi/probudite-se-br5-2016-listopad/ugljik-cudesni-element/> (18.2.2019.)
16. F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A.F. Goncharov, The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994, Carbon 34 (1996) 2, 141-153.
17. https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studijmetalurgija/1godinapreddiplomskogstudija/anorganska_kemija_predavanja%20.pdf/view (20.2.2019)
18. M. Inagaki, Lj. Radović, Nanocarbons, Carbon 40 (2002) 12, 2279-2282.
19. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42761> (29.12.2018.)
20. <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/petroleum/>(29.12.2018.)
21. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf> (29.12.2018.)
22. M. Kundak, A. Rađenović, Goriva i izgaranje, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2003.
23. E. Cerić, Nafta : procesi i proizvodi, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012.
24. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/2_PREDAVANJE%5B1%5D.pdf (25.2.2019.)
25. <http://in.bgu.ac.il/engn/mater/Documents/LaboratoryBriefings/4/Materials%20Science%20and%20Engineering%20introduction%20Chapter%2015%20Composites%207th%20ed.pdf> (4.3.2019.)
26. <http://kompozit-kemija.hr/portfolio-posts/karbonska-vlakna> (16.3.2019.)

27. http://www.eyoungindustry.com/uploadfile/file/20151026/20151026002542_36141.pdf (16.3.2019.)
28. Kelly, Concise, encyclopedia of composite materials, Perganow, Exeter, 1994.
29. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=carboncarbon_composites#structure_of_carbon-carbon_composites (21.3.2019.)

ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Matej Režek

Datum i mjesto rođenja: 15 svibnja 1996., Zagreb

Adresa: Frana Alfirevića 45 10000, Zagreb

Telefon: +385 99 1928459

E-mail: matej7rezek@gmail.com

Obrazovanje

2011. – 2014. – Industrijska strojarska škola, Zagreb

2014. – 2016. – Strojarsko tehnička škola „Faust Vrančić“, Zagreb

2016. – 2019. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo, Sisak

Vještine

Strani jezik: Engleski jezik

Rad na računalu

Vozačka dozvola: B kategorija