

Tradicionalni i suvremeni ugljični materijali

Perković, Vesna

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:292364>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-05**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Vesna Perković

ZAVRŠNI RAD

Sisak, prosinac 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Vesna Perković

TRADICIONALNI I SUVREMENI UGLJIČNI MATERIJALI
ZAVRŠNI RAD

Voditelj: prof.dr.sc. Ankica Rađenović

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

doc.dr.sc. Jakov Baleta, predsjednik
prof.dr.sc. Ankica Rađenović, članica
doc.dr.sc. Ivana Ivanić, članica
doc.dr.sc. Ivan Jandrlić, zamjenski član

Sisak, prosinac 2019.

Zahvala

Posebna zahvala mentorici prof.dr.sc. Ankici Rađenović na savjetima, prenesenom znanju i pomoći pri pisanju rada. Hvala Vam šta ste uvijek našli vremena i imali strpljenja.

Hvala roditeljima koji su uvijek vjerovali u mene i bili mi podrška.

Sažetak

Ugljik je osnovni element života na Zemlji, ima veliku obitelj ugljičnih materijala, od tradicionalnih (klasičnih) do suvremenih. Ugljični materijali su materijali sastavljeni od ugljika pri čemu se isključuju spojevi ugljika s drugim elementima. Bez ugljičnih materijala je nezamisliv život današnjeg čovjeka.

Moderniziranim tehnologijama dobivaju se iz nekad tradicionalnih ugljičnih materijala proizvodi koji, zahvaljujući svojim svojstvima, zauzimaju značajno mjesto u suvremenom svijetu.

Ovaj završni rad daje sažet pregled općih svojstava, te postupaka proizvodnje i primjene čađe, metalurškog koksa i naftnog koksa kao tradicionalnih te ugljičnih vlakana, ugljičnih kompozita i grafena kao suvremenih ugljičnih materijala.

Ključne riječi: čađa, metalurški koks, naftni koks, ugljična vlakna, ugljični kompoziti, grafeni

ABSTRACT

Carbon is the basic element of life on Earth, has a large family of carbon materials, from traditional (classic) to contemporary. Carbon materials are materials made of carbon, excluding carbon compounds with other elements. Without carbon materials, the life of today's man is unimaginable.

Modernized technologies are derived from some of the traditional carbon materials products that, thanks to their properties, occupy a worthy place in the modern world.

This work gives a concise overview of general properties and processes for the production and application of carbon black, metallurgical coke and petroleum coke, as traditional, and carbon fibers, carbon composites and graphene as modern carbon materials.

Key words: carbon black, metallurgical coke, petroleum coke, carbon fibers, carbon composites, graphen

Sadržaj

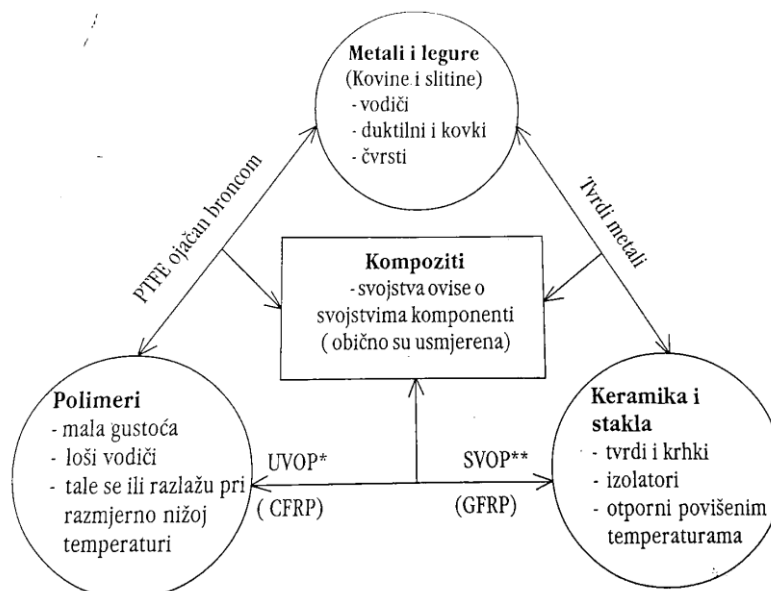
1. Uvod	1
2. Ugljik	3
2.1. Alotropske modifikacije ugljika	4
2.1.1. Grafit	4
2.1.2. Dijamant	5
2.1.3. Fuleren	6
3. Grafitizacija	7
4. Tradicionalni ugljični materijali	8
4.1. Čađa	8
4.1.1. Sirovine i postupci dobivanje čađe	8
4.1.2. Struktura i svojstva čađe	9
4.1.3. Primjena čađe	9
4.2. Metalurški koks	10
4.2.1. Proizvodnja metalurškog koksa	10
4.2.2. Svojstva metalurškog koksa	11
4.2.2.1. Kemijska svojstva	11
4.2.2.2. Fizikalna svojstva	12
4.2.3. Primjena metalurškog koksa	12
4.3. Naftni koks	13
4.3.1. Proizvodnja naftnog koksa	13
4.3.2. Svojstva i primjena naftnog koksa	14
5. Suvremeni ugljični materijali	15
5.1. Ugljična vlakna	15
5.1.1. Sirovine za proizvodnju C – vlakana	16
5.1.2. Proizvodnje C- vlakana	17
5.1.3. Struktura i svojstva C – vlakana	17
5.1.4. Primjena ugljičnih vlakana	18

5.2. Ugljični kompozitni materijali	19
5.2.1. Kompozitni materijali općenito	19
5.2.2 Ugljik – ugljik kompoziti	19
5.2.2.1. Sirovine i postupak proizvodnje C- C kompozita	20
5.2.2. 2. Priprema zelenog C – C kompozita	20
5.2.2.3. Impregnacija i toplinska obrada	21
5.2.2. 4. Svojstva i upotreba C - C kompozita	21
5.2.2.5. Primjena C – C kompozita	21
5.3. Grafeni	22
5.3.1. Svojstva grafena	23
5.3.2. Primjena grafena	24
6. Zaključak	25
7. Literatura	26
Životopis	28

1. Uvod

Materijali su stvari od kojih je nešto izrađeno ili sastavljeno. Da bi to bilo moguće, materijali moraju imati svojstva koja omogućuju da se određenim postupcima oblikuju u proizvode određenog oblika, definiranih dimenzija i svojstava o čemu ovisi njihova upotrebna vrijednost.

Razvoj društva je određen vještinama proizvodnje i prerade različitih materijala. U davnoj prošlosti su postojala ograničenja vrsta i broja dostupnih materijala jer su se oni koristili isključivo iz prirode (drvo, koža, kamen). Kada ih je tadašnji čovjek, primjenom primitivnih postupaka obrade, počeo prilagođivati svojim potrebama tj. oblikovati u oruđe, oružje i ostale uporabne predmete započeo je razvoj civilizacije [1].



Slika 1. Podjela tehničkih materijala [4]

Na slici 1. su prikazani podjela tehničkih materijala i njihova karakteristična svojstva. Značenje skraćenica na gore prikazanoj slici su; UVOP – ugljičnim vlaknima ojačani polimeri, CFRP – carbon fibre reinforced polymers, SVOP – staklenim vlaknima ojačani polimer, GFRP – glass fibre reinforced polymers. To su: metali i njihove legure, keramika i stakla, polimeri i kompoziti.

Prema procjeni danas se raspolaze s više od 70 000 vrsta tehničkih materijala, a u posljednjih 70-ak godina u upotrebi je više novih materijala nego u svim prošlim stoljećima [2].

U prošlosti su određena razdoblja nazvana upravo po materijalima. Kamen kao skoro jedini materijal za izradu alata i oružja koristio se oko milijun godina (kamenno doba). Bakar je najstariji metal pronađen i obrađivan u srednjem kamenom dobu. U istom razdoblju je pronađeno zlato. Spektar materijala se proširio s bakarnim legurama u brončanom dobu. Željezno doba je uslijedilo nakon brončanog negdje između 1500 - 1000 godina pr. Krista 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. Prirodni kaučuk kao prvi polimerni materijal počinje se proizvoditi 1839. godine, a današnji polimeritek oko 1930. godine [2,3].

Najčešća je podjela materijala prema mjestu primjene tako da postoje tehnički materijali, biomedicinski materijali, građevinski materijali i sl. Broj osnovnih vrsta materijala značajno je manji, ali varijacijama sastava i struktura materijala te primjenom odgovarajućih tehnologija i/ili naknadne obrade raste broj različitih materijala. Tehnički materijali su oni materijali od kojih se izrađuju tehnički proizvodi, a imaju kombinaciju povoljnih fizikalnih i kemijskih svojstava [4].

Ugljik je osnovni element života na Zemlji, ima veliku obitelj ugljičnih materijala, od tradicionalnih (klasičnih) do suvremenih. Ugljični materijali su materijali sastavljeni od ugljika pri čemu se isključuju spojevi ugljika s drugim elementima. Ove materijale čovjek poznaje od davnina. Neki tradicionalni ugljični materijali su se počeli proizvoditi u Hrvatskoj već prije više od 80 godina. Naprimjer, u Bujavici kraj Lipika počela je proizvodnja čađe 1926. godine, a prvo postrojenje za proizvodnju čađe izgrađeno je 1938. godine [5].

Moderniziranim tehnologijama dobivaju se iz nekad tradicionalnih ugljičnih materijala (čađa, koks, katranska smola i sl.) proizvodi koji, zahvaljujući svojim svojstvima, zauzimaju dostojno mjesto u suvremenom svijetu (npr. ugljična vlakna i ugljični kompozitni materijali).

Bez ugljičnih materijala je nezamisliv život današnjeg čovjeka. Bez njih bi izostalo pisanje grafitnim olovkama, ne bi bilo grafitnih kalupa u ljevaonicama, pročišćavanja vode aktivnim ugljenom, grafitnih četkica u automobilima, ugljičnih elektroda u crnoj i obojenoj metalurgiji itd. To su jednostavni primjeri važnosti tradicionalnih ugljičnih materijala. S druge strane, suvremeni ugljični materijali danas se pretežito primjenjuju u tehnici (automobilskoj industriji, zatim za izradu dijelova zrakoplova, svemirskih letjelica, lopatica turbina itd.) i u medicini (npr. za izradu umjetnih kukova, koljena) [5].

2. Ugljik

Ugljik je veoma široko rasprostranjen element, osnova je organskih tvari i živog svijeta na Zemlji. Znatne količine ugljika se nalaze u anorganskim spojevima i mineralima koji su sastavni dio stijena, zatim atmosfere i vode. Procjenjuje se da se oko 99,86% ugljika na Zemlji pojavljuje u obliku minerala, najznačajniji su dolomit, magnezit, rodofrozit i smitsonit [6,7].

Ugljik, simbol C (lat. Carboneum) je kemijski element 14. skupine periodnog sustava (atomski broj 6, relativna atomska masa 12,011) koji sadrži dva prirodna stabilna izotopa, izotopi ^{12}C i ^{13}C .

Elementarni ugljik dolazi u tri kristalne alotropske modifikacije: grafit, dijamant i fuleren. Postoji i kao amorfni ugljik (u prirodnom ugljenu te kao drveni ugljen, aktivni ugljen, čađa), koji je s manjom uređenošću strukture djelomično mikrokristalične građe.

Među kemijskim elementima ugljik zauzima posebno mjesto. Elektronska konfiguracija ugljikova atoma jest $1s^2 2s^2 2p^2$. Jedinstvena elektronska struktura omogućuje ugljikovim atomima da se vežu s atomima različitih elemenata, ali na mnoge načine i među sobom, stvarajući molekule od nekoliko atoma do više tisuća atoma ugljika međusobno povezanih u lančaste, prstenaste i umrežene strukture. Zbog toga ugljik tvori više spojeva nego, s iznimkom vodika, 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. Osim svoje uloge u živom organskom svijetu, ugljik je od goleme važnosti kao glavni kemijski sastojak goriva te kao temelj za dobivanje mnogih industrijskih proizvoda bez kojih je nezamisliva suvremena civilizacija [7].

Snažno je redukcijsko sredstvo, lako reducira mnoge metalne okside, čime se dobivaju metali. Najvažnije skupine ugljikovih spojeva su karbidi (ionski, kovalentni, metalni, intersticijski), ugljikovi oksidi, karbonati, karbonili i ugljikovi halogenidi [6].

Elementarni ugljik je glavni sastojak ugljičnih materijala od kojih se dobivaju mnogi industrijski proizvodi. 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 (sublimira tek pri 3825°C).

Poznata je njegova upotreba kao maziva, suspendiran u ulju dobro je sredstvo za zaštitu od korozije i za podmazivanje. Ultračisti grafit služi kao moderator neutrona u nuklearnim reaktorima, zatim za proizvodnju ugljičnih (grafitnih) vlakana koja nalaze široku primjenu kao kompozitni materijali (u zrakoplovnoj industriji, za svemirske letjelice i sl.).

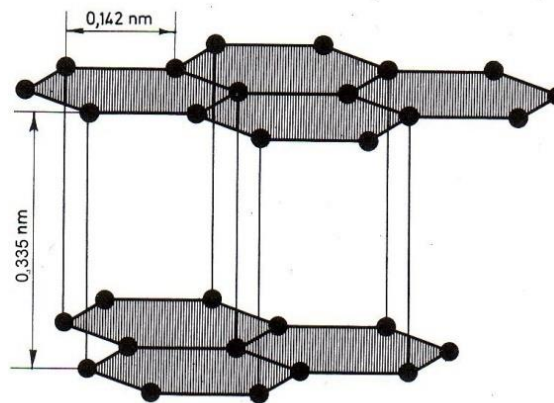
Pirolitički grafit primjenjuje se za izradbu grafitnih peći za elektrotermičko atomiziranje tvari na visokoj temperaturi, a aktivni ugljen u filtrima za pročišćivanje zraka i vode, u medicini i dr.

Prozirni dijamanti ubrajaju se u najskuplje drago kamenje, a nečisti dijamanti rabe se za brušenje, bušenje, poliranje i obradbu tvrdoga materijala (dragoga kamenja, porculana, stakla, metala i dr.). Oko 77 % ukupne proizvodnje dijamanta primjenjuje se u industriji [7].

2.1. Alotropske modifikacije ugljika

2.1. 1. Grafit

Svojstva grafita objašnjavaju se njegovom strukturom: sp^2 hibridizacijom atom ugljika tvori sa svoja tri vanjska elektrona tri jednostruke veze dok četvrti elektron sudjeluje u stvaranju π - veze. 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 (slika 2).



Slika 2. Struktura grafita [6]

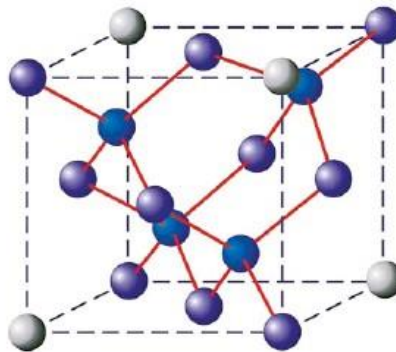
Tri sp^2 -hibrida omogućuju svakom atomu ugljika da se spoji s tri druga C-atoma. Svakom C-atomu preostaje po još jedan p-elektron koji stvara dvostruku vezu.

Mekoća grafita pripisuje se slabim Van der Waalsovima vezama između pojedinih listova, što omogućuje susjednim slojevima da se kliču jedan preko drugoga. 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 pokretljivim elektronima dvostruke veze koji se mogu pokretati od jednog do drugog atoma [6].

2.1.2. Dijamant

Struktura dijamanta je takva da su svi ugljikovi atomi sp^3 hibridizirani, te je svaki atom ugljika tetraedarski povezan kovalentnom vezom sa četiri druga što vidimo na slici 3. Ovakvim rasporedom atoma ugljika dobiva se beskonačna prostorna rešetka, pa je svaki kristal golema kovalentna molekula. Sva četiri elektrona su sparena tj. sve četiri sp^3 hibridne orbitale popunjene što ga čini dobrim električnim izolatorom. Zbog pravilne strukture dobar je vodič topline [6].



Slika 3. Struktura dijamanta [6]

Zagrijavan na zraku dijamant na temperaturi iznad $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ polagano izgara, a u čistom kisiku uz bijelu svjetlost stvara ugljik (IV) oksid. Zagrijavanjem na temperaturu iznad $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ bez prisutnosti zraka dijamant ubrzano prelazi u stabilniji grafit uz oslobađenje topline. Na njega ne djeluju kiseline i lužine.

Zbog svoje tvrdoće, optičkih svojstava te mogućnosti da se na različite načine može brusiti, dijamant je najvrijedniji dragi kamen. Izbrušene kristalne plohe dijamanta mogu se savršeno polirati. S poliranih kristalnih ploha brušenog dijamanta odbija se velik dio svjetlosti koja pada na kristal, tako da dijamantno drago kamenje pokazuje briljantnost. Zato se brušeni dijamant koji se upotrebljava za nakit naziva briljant. Masa, odnosno vrijednost dijamanta kao dragog kamena izražava se u karatima. Jedan je karat $0,200\text{ g}$ i različit je od istoimene jedinice za kvalitetu ukrasnog zlata [7].

Upotrebljava se kao abraziv za brušenje najtvrdijih materijala, za rezanje stakla, za izradu alata za brušenje i rezanje tvrdog kamena, za izradu osovinskih ležajeva preciznih instrumenata.

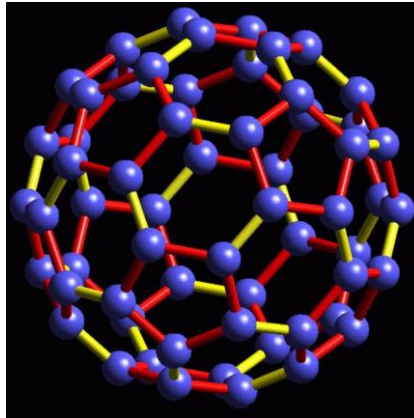
2.1.3. Fuleren

Fuleren, kao treću alotropsku modifikaciju ugljika otkrili su R.F. Curl Jr., H.W. Kroto i R.E. Smalley. Za ovo otkriće dodijeljena im je Nobelova nagrada za kemiju, 1996. godine.

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 C₆₀ svaki je atom ugljika sp² hibridiziran, a molekula ima oblik nogometne lopte (slika 4.) [8].

Fulereni su vrlo stabilne kristalne i tvrde tvari, od kojih se očekuje da će zbog svoje jedinstvene građe i svojstava naći primjenu kao supravodiči, maziva, katalizatori.

Provedena istraživanja u medicini pokazala su da prilikom usmjeravanja laserske svjetlosti na fuleren dolazi do proizvodnje toksičnog atomarnog kisika koji uništava stanice tumora u organizmu [8]

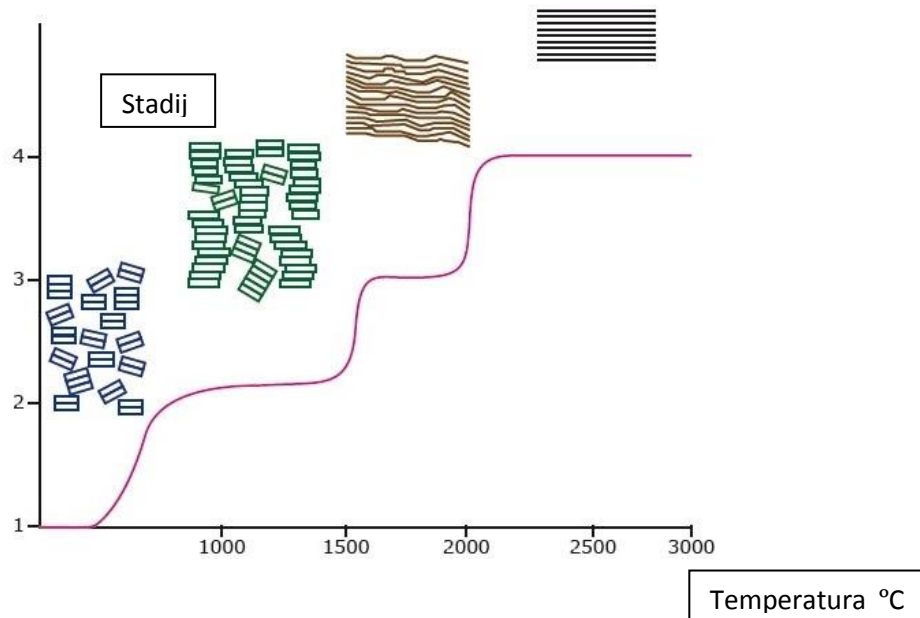


Slika 4. Struktura fulerena C₆₀ [8]

3. Grafitizacija

Grafitizacija je transformacija termodinamički nestabilnog ugljičnog materijala u grafit pod utjecajem visokih temperatura (toplinska aktivacija). Radi se o složenom procesu pri kojem se porastom temperature događaju kemijske i strukturne promjene. Sve ugljične tvari ne mogu grafitizirati već tu sposobnost imaju tzv. „grafitizirajući“ ugljici. To su intermedijeri između trodimenzionalne strukture grafita i nesređene slojevite strukture negrafitizirajućih ugljika [10-12].

Grafitizirajući ugljici imaju djelomično nesređeno nizanje slojeva i međuslojni razmak veći nego čisti kristal grafita (0.335 nm). Grafitizacija ovih ugljika može se prikazati kao razvitak trodimenzionalno usmjerenih kristalita s istovremenim smanjenjem međuslojnog razmaka približavajući se vrijednosti za kristal grafita.



Slika 5. Prikaz pojedinih stadija procesa grafitizacije [10]

Kao dio pirolize sirovina na bazi ugljika do 1300 °C je tzv. primarna karbonizacija čiji rezultat je karbonizat - tvar bogatija ugljikom s početnim sređivanjem strukture i djelomičnim izdvajanjem metalnih i nemetalnih sastojaka. Od 1300 °C do 1800 °C, u procesu sekundarne karbonizacije počinje intenzivno sređivanje strukture zbog stvaranja većih nakupina kristalita i smanjenja međuslojnog razmaka. U ovoj fazi dolazi do daljnje pretvorbe i izdvajanja prisutnih metalnih i nemetalnih sastojaka, a volumen tvari se može povećati ili smanjiti [9, 11].

Druga faza koja se odvija iznad 1800 °C je proces rasta kristalita, događa se spajanjem manjih kristalita u veće što je posljedica pregrupiranja pojedinih kristalita koji su već orijentirani tijekom procesa karbonizacije.

U istom temperaturnom području slaganje u „stogove“ mrežastih heksagonalnih slojeva raste uslijed rotacije, pa se „turboslojevita“ struktura ugljika djelomično mijenja u trodimenzionalnu, grafitnu sličnu strukturu. Ova faza se naziva kristalizacija. I na kraju, pod utjecajem još viših temperatura (2500 - 3000 °C) postižu se strukturni parametri (stupanj grafitizacije, međuslojni razmak i veličina kristalita) za čisti grafit kojim se završava proces grafitizacije.

Opisani proces ilustrira slika 5. Porastom temperature do 1500 °C dolazi do približavanja pojedinih nesređenih područja i zakretanja osnovnih strukturnih jedinica što je uzorkovano izdvajanjem prisutnih heteroelemenata. Veličina kristalita bi trebala naglo rasti, ali sve dok su prisutne dezorijentirane osnovne strukturne jedinice unutar pojedinih područja do toga porasta ne dolazi. Ova struktura se smatra turbostatičnom (dvodimenzionalnom). Iznad 1500 °C nestaju sve dezorijentirane strukturne jedinice.

Daljnijim porastom temperature raste veličina kristalita, nestaje turbostatična struktura uz napredovanje procesa trodimenzionalnog sređivanje strukture. Posljednji stupanj ovog procesa na temperaturi od 2900 °C završava stvaranjem ravnih i čvrstih slojeva uz istovremni rast kristalita [10].

4. Tradicionalni ugljični materijali

4.1. Čađa

Čađa je praktički čisti elementarni ugljik u obliku koloidnih čestica koje nastaju nepotpunim izgaranjem ili termičkom razgradnjom plinovitih ili tekućih ugljikovodika u kontroliranim uvjetima. Čađa je prvi svjetski komercijalno dostupni nanomaterijal [13].

Čađa se sastoji od vrlo finih primarnih čestica, čija veličina ovisi o proizvodnom postupku, a veličine je od 10 do 1 000 nm. Po svojoj veličini pretežni dio čestica čađe ubraja se u nanočestice (od 1 do 100 nm). Primarne čestice vežu se u sekundarne grupacije čija veličina i razgranatost daju mikrostrukturu čađe. Ukoliko nisu oksidacijski tretirane, čađe sadrže više od 96 % ugljika te minimalne udjele vodika, kisika, sumpora i dušika [14].

4.1.1. Sirovine i postupci dobivanje čađe

Glavne sirovine za dobivanje čađe su prirodni, rafinerijski i koksni plin, acetilen, drveni ugljen i tekući produkti prerade nafte i ugljena. Za poboljšanje kvalitete čađe u sirovinu se dodaju aditivi.

Za proizvodnju čađe upotrebljavaju se dva osnovna postupka [9]:

- a) Pećni postupak - ovisno o načinu proizvodnje postoji toplinski (diskontinuirani) i kontinuirani pećni postupak. Kako je udio čađe proizvedene diskontinuiranim postupkom opao osamdesetih godina dvadesetog stoljeća tek na 2,3 % svjetske proizvodnje, ovaj se postupak danas napušta iako toplinska čađa aktivirana vodenom parom je zadovoljavajuće kvalitete.
- b) Uljno – pećni kontinuirani proces - odvija se u reaktorima peći, a kao sirovina koriste se tekući ugljikovodici koji se u parnoj fazi razlažu na čađu i plinovite produkte. Stvaranje čađe odvija se pri temperaturi od 1200 °C do 1800 °C uz vrijeme reakcije od nekoliko milisekundi do nekoliko sekundi.

4.1.2. Struktura i svojstva čađe

Čađa je sastavljena od kuglastih čestica i nakupina kuglica, a s obzirom na to da je brzina stvaranja čađe velika ne mogu se svi ugljični spojevi srediti, pa se čađa smatra „negrafitizirajućim“ ugljikom. Sa strukturnog aspekta, izgrađena je od nekoliko milijuna kvazi grafitnih pločastih kristalita koji su sastavljeni od svega 2 – 6 slojeva atoma ugljika i u grafitu su složeni u šesterokutne prstenove. U kuglici čađe oni su bez reda, ali gusto složeni i to je mikrostruktura ili primarna struktura čađe. Nakupine kuglica su takve da čestice nisu jednako udaljene jedna od druge, već tvore račvaste lance ili sekundarnu strukturu. Gustoća čađe je od 1800-2100 kg/m³, dobre je električne vodljivosti, toplinska vodljivost čađe je bliska istoj za grafit, a svojstva čađe općenito ovise o vrsti sirovine, postupku proizvodnje i načinu naknadne obrade. [9, 15]

Vodik je najvećim dijelom raspodijeljen u cijeloj čestici, kisik je vezan na površini čestica čađe npr. u obliku grupa— OH, —C = O , —COOH i u spojevima heterocikličke eterske strukture. Sumpor je prisutan u vezanom i u slobodnom obliku.

Zahvaljujući površinskim svojstvima, poroznosti i funkcionalnim grupama čađa je poznati adsorbens. Adsorpcija ovisi o interakciji površine adsorbensa i adsorbirane tvari (adsorbata). Interakcije površine adsorbenta i adsorbiranih tvari mogu biti izazvane kemijskim silama ili slabim van der Waalsovima silama pa se razlikuju kemijska i fizikalna adsorpcija [16, 17].

Visokoporozna čađa (specifične površine oko 1000 m²/g) koja se dobiva iz drvenog ugljena, može se još aktivirati karbonizacijskim procesom bez prisutnosti zraka te obradom s anorganskim kiselinama (H₂SO₄, H₃PO₄) nakon čega se razviju mikropore. Takve čađe imaju veliku specifičnu ili aktivnu površinu karakterističnu za dobre adsorbense. Čađa dobro adsorbira spojeve iz otopina anorganskog i organskog podrijetla, boje (metilensko modri), katione, neutralne soli i razna mineralna i biljna ulja [18].

4.1.3. Primjena čađe

Primjena čađe je raznolika, s tim da se više od 90 % ukupno proizvedene čađe primjenjuje u industriji gume (prerada kaučuka). Tu čađa služi za izradbu tehničke gumene robe kao što su transportne trake, omotači za kablove, gumena obuća i odjeća, dok se 60 % koristi u proizvodnji automobilskih guma (čađa N-300). Također se koristi i u proizvodnji boja i tonera (čađa N-700) kao pigment, zatim za proizvodnju lakova i plastike gdje služi kao punilo, pojačivač, pigment ili stabilizator. Može se koristiti i kao nositelj katalizatora [9, 19].

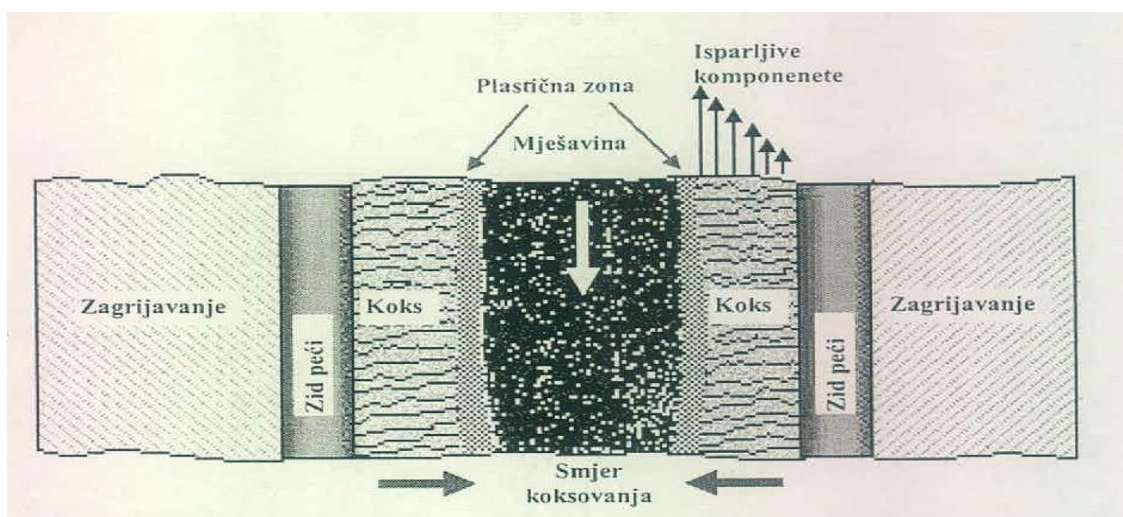
Industrija papira upotrebljava čađu za proizvodnju različitih vrsta crnih i tamnih papira, kao papir za albume, papir za fotografske filmove, papir za kopiranje, omotni papir, papir za vreće, visokoprovodljive i elektroosjetljive papire i papire za omatanje visokovoltaznih kablova [16].

4.2. Metalurški koks

4.2. 1. Proizvodnja metalurškog koksa

Metalurški koks se dobiva postupkom koksiranja od mješavina ugljena u kojima prevladava masni kameni ugljen koji sadrži 19-35% isparljivih tvari što je njihov optimalni sadržaj za nastajanje kvalitetnog koksa.

Koksiranje je postupak zagrijavanja mješavine ugljena za koksiranje bez prisutnosti zraka (piroliza) u koksним pećima (komorama); više koksних peći čine tzv. koksne baterije. Između zidova dviju komora po čitavoj dužini raspoređeni su zagrijevni kanali u kojima se provodi zgaranje loživog plina, a nastala toplina se prenosi na ugljenu mješavinu kroz zidove peći. Prijelaz ugljene mješavine u koks za vrijeme koksiranja odvija se kroz nekoliko stadija i prikazan je na slici 6.



Slika 6. Prijelaz ugljene mješavine u koks za vrijeme koksiranja [20]

Prvi stadij odgovara zagrijavanju ugljene mješavine do 200°C pri čemu se izdvajaju niskomolekularni plinovi (CO_2 , CO , H_2O i dr.). Pri tome ne dolazi do vidljive destrukcije osnovne strukture makromolekula, ali ipak se odvijaju neka međumolekularna pregrupiranja o kojima ovisi daljnji tijek termokemijskih promjena.

Drugi stadij odgovara zagrijavanju od 200 do 350 °C kada još ne nastaje značajan gubitak mase, ali dolazi do oscilacija molekula, što izaziva odcjepljenje H_2O , CO , CH_4 i H_2 molekula. U ovom stadiju dolazi do značajnih unutarnjih ili molekularnih pregrupiranja s naznakama stvaranja plastičnog stanja ugljene mješavine.

Treći stadij odgovara zagrijavanju od 350 do 475 °C. U tom temperaturnom intervalu dolazi do gubitka mase i promjene agregatnog stanja materije (iz rasutog stanja ona prelazi u

plastično stanje i opaža se izdvajanje smolih spojeva), ugljen postaje „tekući“. Najvažnije reakcije u trećem stadiju procesa koksiranja su reakcije krekiranja i prijenosa vodika što je karakteristika upravo koksirajućih ugljena. U stanju maksimalne plastičnosti uspoređuju se reakcije krekiranja, a napreduju reakcije polikondenzacije prisutnih molekula i nastaje tzv. mezofaza kao intermedijer između tekuće faze i čvrste faze. Stoga su promjene koje se zbivaju u tom stadiju najodgovornije za strukturu nastalog koksa [20, 21].

Četvrti stadij odgovara zagrijavanju od 450 do 600 °C i praćen je velikim smanjenjem mase mješavine zbog intenzivnog izdvajanja smolnih spojeva. Dolazi do ponovnog očvršćivanja plastične mase (resolidifikacije), velikog povećanja odnosa C:H, nastavlja se izdvajanje niskomolekularnih plinovitih spojeva. Ugljena mješavina prelazi iz plastičnog stanja u polukoks.

Peti stadij odgovara zagrijavanju od 500 - 550°C do 1000 - 1200°C i karakterizira ga postepeno smanjenje mase na račun daljnjeg izdvajanja isparljivih spojeva, a najviše vodika. Kao rezultat izdvajanja vodika formiraju se aktivni centri koji nastaju zgušnjavanjem u čvrstoj fazi, nastavlja se povećanje odnosa C : H, te nastaje koks [9, 20].

4.2.2. Svojstva metalurškog koksa

Primjena metalurškog koksa ovisi o kvaliteti koja se procjenjuje na temelju njegovih svojstava.

4.2.2.1. Kemijska svojstva

Kemijski sastav koksa se određuje na temelju elementarnog sastava (C, H, O, N i S) te, kemijskog i mineraloškog sastava pepela. U praksi se koristi termin tehnički sastav koksa, koji se primjenjuje za metaluršku karakterizaciju vrijednosti koksa. Kod ove analize daju se sljedeći podatci: % C_{fix}, % pepeo, % isparljive tvari, %S i % vlage. Što je % C_{fix} veći to je metalurška vrijednost koksa veća. U praksi C_{fix} se kreće od 84 do 89 %.

Sadržaj pepela u koksu kreće se od 8 do 11 %. U pepelu koksa nalazi se 35 do 45 % SiO₂, 20 do 30 % Al₂O₃, 15 do 25 % Fe₂O₃, 5 do 8 CaO+Mg, 2 do 3 % SO₃, 0,3 do 0,8 % P₂O₅ i 2 do 3 % K₂O+ Na₂O. Sadržaj pepela u koksu utječe na primjensku i ekonomsku vrijednost koksa. Sumpor u metalurškom koksu se nalazi kao elementarni, sulfidni, sulfatni i organski. Sulfidnog sumpora ima približno 20 do 30 % od ukupnog sumpora u koksu i većinom su to različiti metalni sulfidi.

Vrlo je mali udio elementarnog i sulfatnog sumpora (oko 0,02 do 0,05 %). Glavna sumporna komponenta koksa je sumpor koji je vezan za ugljikovodične spojeve u koksu ili je njihov dio pa je 70 do 80 % organski vezanog sumpora u koksu.

Sadržaj sumpora u koksu je važan pokazatelj njegove kvalitete, ne samo za primjenu metalurškog koksa u proizvodnji željeza i čelika, već sadržaj sumpora predstavlja bitan parametar njegove kvalitete kao ugljičnog materijala.

Poznato je njegovo negativno djelovanje na strukturu koksa, posebno ukoliko je prebrzo izdvajanje sumpora pri određenim temperaturama. Posljedica toga su smanjenje gustoće, čvrstoće, električne i toplinske vodljivosti, uz pojavu veće poroznosti i sklonosti ka stvaranju pukotina u ugljičnom produktu.

Isparljivih tvari u koksu ima 0,5 do 1,2 %. Prosječan sastav isparljivih komponenti je: 50 % CO, 30 % H₂, 10 % CO₂, 2 % CH₄ i 3 % N₂. Vлага koksa zavisi od načina gašenja.

Kod mokrog gašenja kreće se od 2 do 5 %, a kod suhog od 0,2 do 0,4 %. Kod ocjene sadržaja vlage u koksu manje je važna njena vrijednost, ali je važnija ravnomjernost.

4.2.2.2. Fizikalna svojstva

Fizikalno-mehanička ocjena kvalitete koksa procjenjuje se na temelju mehaničkih svojstava, poroznosti, nasipne mase i granulometrijskog sastava. Mehanička svojstva koksa karakteriziraju sljedeći parametri: čvrstoća na tlak, čvrstoća na tlak nakon reakcije i čvrstoća na abraziju.

Poroznost koksa ima utjecaj na mehaničku otpornost i reaktivnost. Poželjno je da poroznost koksa bude od 45 do 55 %. Nasipna masa je važan pokazatelj za ocjenu propusnosti plinova i za kvalitetan koks ona iznosi od 450 do 470 kg/m³.

Granulometrijski sastav koksa utječe na formiranje plinske propusnosti u peći. Dobra propusnost peći se postiže ujednačenim granulometrijskim sastavom koksa (> 40 mm).

Pored fizikalno-mehaničkih, postoje i fizikalno-kemijska svojstva koksa: reaktivnost, temperatura zapaljenja i ogrjevnost.

Reaktivnost koksa ocjenjuje se na temelju njegove kemijske aktivnosti pri reakcijama s kisikom, CO, H₂O i drugim reagirajućim tvarima. Što je veći sadržaj metala i nemetala (naročito spojeva sumpora) u koksu, to je veća njegova reaktivnost. Temperatura zapaljenja koksa ovisi o reaktivnosti i o sadržaju isparljivih tvari u koksu i iznosi 650 – 700 °C. Ogrjevnost koksa, ovisi o njegovom sastavu, sadržaju pepela i vlazi i kreće se od 28 do 34 MJ/kg.

4.2.3. Primjena metalurškog koksa

Značajnija upotreba metalurškog koksa je počela sredinom 18. stoljeća u Engleskoj. Metalurški koks ima važnu ulogu u metalurgiji gdje se koristi kao gorivo, redukcijsko sredstvo i sredstvo za naugljičenje. Poznata je njegova upotreba kao redukcijskog sredstva i goriva u metalurškim postrojenjima za proizvodnju sirovog željeza i čelika zatim u ljevaonicama. Nezamjenjiva je njegova uloga kao sredstva za naugljičenje u visokim pećima.

Pored toga, služi za proizvodnju katranske smole koja je tekući nusprodukt procesa koksiranja i vrlo važno vezivo u proizvodnji ugljičnih materijala (ugljičnih i grafitnih vatrostalnih materijala, magnezitno-ugljičnih opeka).

Katranska smola je sirovina za proizvodnju smolnog koksa koji sve više nalazi primjenu u proizvodnji suvremenih ugljičnih materijala.

Koksnii plin, kao plinoviti nusprodukt koksiranja nakon čišćenja je vrijedno gorivo (rasvjetni i gradski plin). Poseban zahtjev koji se tiče primjene, odnosi se na sadržaj pepela tj. metala i nemetala u koksu. S obzirom da je njihov sadržaj u metalurškom koksu veći nego u drugim koksovima, ovo svojstvo može biti ograničavajući čimbenik njegove primjene kao ugljičnog materijala. Međutim, naknadnom toplinskom obradom na visokim temperaturama izdvajaju se, metalni i nemetalni sastojci, a budući da metalurški koks pripada grafitizirajućim ugljicima pritom se poboljšavaju njegova strukturna svojstva. Time ovaj tradicionalni ugljični materijal

postaje zanimljiv za proizvodnju suvremenih ugljičnih materijala kao što su sintetički grafiti, ugljični kompoziti, aktivni ugljici i sl. [5, 9, 21].

4. 3. Naftni koks

Naftni koks je konačni proizvod termičke razgradnje primarnih i sekundarnih produkata prerade nafte. U sastavu tih sirovina su visokomolekularni ugljikovodici složenog sastava. Pritom je važan omjer H:C. Na taj odnos utječe sadržaj smola, asfaltena i aromatskih ugljikovodika u sirovini za koksiranje. Što je manji udio smola i asfaltena, a veći udio aromatskih ugljikovodika, to je dobiveni koks kvalitetniji. Najboljim sirovinama za proizvodnju naftnog koksa smatraju se one za koje je H:C=1,0-1,4, a to su ostaci termičkog krekinga i katalitičkog krekinga (atmosferski ostatak, dekantirano ulje i pirolitičko ulje) [22].

4.3.1. Proizvodnja naftnog koksa

Piroliza naftnih ostataka složen je proces koji uključuje više od tisuću složenih kemijskih reakcija. Reakcije dehidrogenacije 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), tzv. molekule mezogena.

Međusobnim povezivanjem ovih molekula iz izotropne mase izdvaja se anizotropni tekući kristal – mezofaza. Njeno postojanje prvi su zapazili Brooks i Taylor proučavajući karbonizaciju smola i ugljena [9].

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 kamelama koji predstavljaju osnovicu strukture grafitizirajućih ugljika.

Očvršćivanjem mezofaze izotropna masa konačno prelazi u anizotropni materijal koji karakteriziraju morfologija površine, veličina i orijentacija kristalita [22].

Postupci koji se koriste za dobivanje naftnog koksa su [9]:

- diskontinuirano koksiranje,
- kontinuirano koksiranje i
- polukontinuirano koksiranje.

Najviše se koristi polukontinuirano koksiranje. Sirovina se naglo zagrijava u cijevnim pećima (480° do 520 °C), gdje se odvijaju primarne reakcije krekiranja, a potom se nastajanje koksa zbiva u koksirnim komorama – odgođeno koksiranje (temperature 450 °C, dugo vrijeme zadržavanja). U vremenu od 24 sata komora se ispunjava spužvastim koksom, zatim se stripira vodenom parom, te se provodi postupak vađenja koksa i kalcinacije radi smanjenja udjela hlapljivih komponenti (zeleni koks ~ 10%, a kalcinirani < 0.3%). Zeleni koks ima veći sadržaj hlapljivih tvari i nesređenu strukturu i mora se dalje toplinski obraditi procesom kalcinacije [9].

Koks dobiven koksiranjem je zeleni naftni koks koji se postupkom kalcinacije naknadno toplinski obrađuje pri temperaturama od 1100 °C do 1400 °C. Pri nižim

temperaturama u procesu kalcinacije koksa izdvajaju se plinoviti produkti (CH_4 , C_2H_6 , CH_3SH , H_2 , H_2S , smolni spojevi), dok na višim temperaturama dolazi do izdvajanja tvari većih molnih masa. Do značajnih promjena u strukturi i svojstvima koksa dolazi u temperaturnom području od $700\text{ }^\circ\text{C}$ do $1250\text{ }^\circ\text{C}$ kada se smanjuje volumen, raste prava gustoća, povećavaju se gubitak mase i poroznost, opada sadržaj sumpora i nekih metala. Izdvajanje lakoisparljivih komponenta uzrokuje naprezanje koksa, ali i zbližavanje atoma ugljika i njihovo pregrupiranje, što dovodi do promjene u strukturi koksa [23].

Pri nižim temperaturama u procesu kalcinacije koksa izdvajaju se plinoviti produkti (CH_4 , C_2H_6 , CH_3SH , H_2 , H_2S , smolni spojevi), dok na višim temperaturama dolazi do izdvajanja tvari većih molnih masa. Do značajnih promjena u strukturi i svojstvima koksa dolazi u temperaturnom području od $700\text{ }^\circ\text{C}$ do $1250\text{ }^\circ\text{C}$ kada se smanjuje volumen, raste gustoća, povećavaju se gubitak mase i poroznost, opada sadržaj sumpora i nekih metala i povećava se stupanj kristaliničnosti koksa [22].

4.3.2. Svojstva i primjena naftnog koksa

Kvaliteta i primjena koksa ovise o svojstvima sirovine (gustoća, sadržaj aromata, asfaltena, sumpora, metalnih sastojaka) i uvjetima procesa koksiranja (temperatura, tlak, vrijeme, vrsta procesa, kapacitet, oprema).

Karakteristike kvalitetnog koksa su: dobra električna vodljivost, mehanička čvrstoća kod visokih temperatura, niski sadržaj sumpora i metala. Zeleni naftni koks koristi se kao gorivo jer ima mali sadržaj pepela i visoku ogrjevnu vrijednost [9].

Kalcinirani se naftni koks upotrebljava za proizvodnju grafitnih elektroda koje se rabe u proizvodnji aluminijske u industriji čelika, a manje kvalitetne vrste koksa primjenjuju se kao gorivo [23].

Ukoliko se kalcinirani naftni koks naknadno toplinski obrađuje na visokim temperaturama mogu se dobiti sintetički grafiti koji nalaze primjenu u metalurgiji za proizvodnju elektroda ili visokougljičnih čelika, a također i za dobivanje aktivnih ugljika. Upotrebljava se i kao sredstvo za naugljičavanje u ljevarstvu. U tablici 1. prikazane su karakteristike nekih od sredstava za naugljičavanje [24].

Odlučujući kriterij za primjenu naftnog koksa u ljevarstvu je sadržaj sumpora. Naftni koks s ekstremno niskim sadržajem sumpora i dušika i tzv. premium strukture isključivo se primjenjuje za proizvodnju visokovodljivih elektroda. Zbog njegove visoke cijene dodaju se samo manje količine u uložak koji služi za naugljičavanje.

Za naugljičavanje se upotrebljava jeftiniji kalcinirani naftni koks tzv. regular kvalitete koji se koristi i za dobivanje ugljičnih anodnih blokova potrebnih za proizvodnju metala.

Tablica 1. Karakteristike nekih sredstava za naugljičavanje [24]

Vrste sredstava za naugljičavanje	Fiksni C	Pepeo %	Vlaga %	Isparljive tvari %	S %	N %	H %	Prividna gustoća kg/m ³
Sintetički grafit	99,30	0,40	0,20	0,10	0,50	0,005	-	840
Prirodni grafit	86,30	13,20	0,06	0,44	0,35	0,060	-	-
Naftni koks (regular)	98,90	0,40	0,40	0,30	1,50	0,600	0,15	770
Naftni koks (premium)	99,30	0,40	0,10	0,20	0,30	0,080	0,04	800
Metalurški koks	89,70	9,00	0,30	1,00	1,00	1,000	-	640
Karbonizat smeđeg ugljena	92,00	2,50	2,00	3,50	0,25	0,600	1,10	640
Smolni koks	98,00	0,50	0,50	0,50	0,40	0,700	0,20	550

Iz tablice 1. vidljivo je da sadržaj dušika prilično varira ovisno o sredstvu za naugljičavanje. Poznato je da se 30 - 50 % dušika iz naftnog koksa, a 15 - 25 % dušika iz metalurškog koksa apsorbira u metalu. Porast sadržaja dušika u željezu iznad 0,010 % može biti koristan za porast čvrstoće željeza 20 - 25 % zbog tvorbe kompaktnog grafita. Visoka razina dušika od oko 0,012 % rezultira nastankom grešaka pri valjanju.

5. Suvremeni ugljični materijali

5. 1. Ugljična vlakna

Ugljična vlakna (C - vlakna), vlakna koja sadrže najmanje 90 % ugljika, vrlo su fina, većinom kružnog presjeka, promjera 5 do 10 μm i karakteristične crne boje. Dobivaju se iz već oblikovanih drugih organskih vlakana, pretežito poliakrilonitrilnih vlakana velike čvrstoće, a u manjoj mjeri i od celuloznih viskozničkih vlakana, te iz smolastog ostatka nakon pirolize nafte (tzv. mezofazna smola) [25, 26].

U zadnjih tridesetak godina, ugljična vlakna su nazivali novim "čudom" od materijala. Iako su sama ugljična vlakna poznata još od kraja 19. stoljeća, njihova primjena u ulozi ojačala započela je tek u drugoj polovici 20. stoljeća. Godine 1879. Thomas Alva Edison je primijenio ugljična vlakna pri izradi svoje električne žarulje, točnije kao materijal žarne niti. Iako su tadašnja vlakna bila znatno slabija u pogledu vlačne čvrstoće u usporedbi sa današnjim vlaknima, razlog njihove primjene prvenstveno je bio zbog prihvatljive otpornosti na djelovanje visokih temperatura. Iz tog razloga glavna primjena ugljičnih vlakana bila je ona kao vodiča električne energije. U traženju niti optimalnih mehaničkih svojstava Edison je upotrijebio razne prirodne materijale počevši od bambusa, smreke i različitih celuloznih

materijala. Testirao je oko 1600 prirodnih materijala prije nego je došao na ideju da karbonizira nit od pamuka [27].

5.1.1. Sirovine za proizvodnju C – vlakana

Organske tvari koje se koriste kao sirovina za C – vlakna moraju imati sposobnost tvorenja vlakna tj. sposobnost ispređanja u tanke niti što je primarno svojstvo organskih linearnih polimernih tvari. Prva C – vlakna proizvodila su se od regeneriranih celuloznih vlakana.

Prva isplativa uporaba vlakana na bazi celuloze bila je 1957. godine, 1964. godine proizvedeno je prvo vlakno visokog modula elastičnosti. Tajna je bila u istezanju vlakana pri temperaturama višim od 2800 °C. Zbog visokih troškova obrade ta vlakna su zamijenjena sa vlaknima izrađenim od PAN– poliakrilonitril prekursora [27].

Danas je PAN – poliakrilonitril $[-CH_2-CH(CN)-]_n$ najčešća sirovina za C – vlakna. Ostale sirovine za ugljična vlakna su: naftni koks, poliamidi, razne izotropne i anizotropne smole.

5.1.2. Proizvodnje C - vlakana

Osnova proizvodnje C – vlakana je karbonizacija i grafitizacija organskih sirovina pri visokim temperaturama ($> 2500\text{ °C}$) u inertnoj atmosferi.

Proces proizvodnje ugljičnih vlakana odvija se u nekoliko faza, slika 7. [9] :

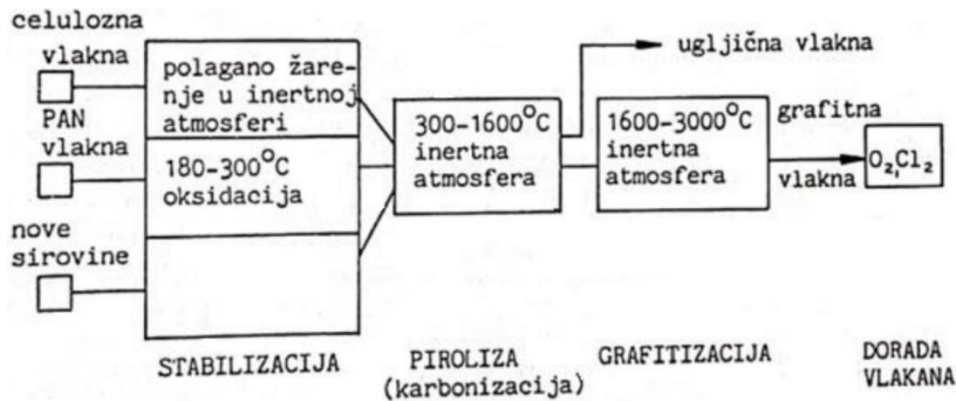
1. Kao prvi korak provodi se zagrijavanje, tj. stabilizacija, temperatura ovisi o vrsti sirovine. Celulozna vlakna piroliziraju se na 1000 °C u inertnoj atmosferi dok se poliakrilonitrilna vlakna stabiliziraju već kod 180 – 300 °C .

U ovoj fazi proizvodnje dolazi do kemijskog umrežavanja molekula tj. ciklizacije što osigurava stabilnost mase pri daljnjem zagrijavanju. Ova faza je ključna za poredak C-atoma u niti i formiranje vlakana.

2. Na temperaturi od 300 – 1600 °C u inertnoj atmosferi (piroliza) izdavaju se isparljivi nusprodukti kao što su CO₂, H₂O, NH₃, N₂, HCN.

3. Daljnja obrada pri temperaturama višim od 1800 °C dovodi do grafitizacije vlakana.

4. Dorada vlakana, npr. oksidacijom u atmosferi kisika i klora ili impregnacijom vodenim otopinama kemijskih agensa (kiselina, soli) s ciljem poboljšanja nekih svojstava.



Slika 7. Faze u proizvodnji ugljičnih vlakana [9]

5.1.3. Struktura i svojstva C – vlakana

Prema udjelu ugljika te molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi razlikuju se anizotropna i izotropna ugljična vlakna. Poznatija su i zastupljenija u uporabi anizotropna ugljična vlakna (zvana još i grafitna vlakna) s grafitnom strukturom ugljika, a udjelom ugljika većim od 95 % grafitni slojevi oblikuju kristalite fibrilna oblika, koji su usmjereni usporedno s uzdužnom osi vlakna, zbog čega se svojstva vlakana u smjeru osi i smjeru okomitom na os vlakna razlikuju (anizotropija).

Izotropna ugljična vlakna sadrže 70 do 90 % ugljika, polikristalaste su građe i nemaju prevladavajućega smjera orijentacije strukturnih elemenata (kristalita), pa se ponašaju kao izotropni materijal. Zbog toga mehanička svojstva nisu tako izvrsna kao kod grafitnih vlakana. Izotropna ugljična vlakna pretežito se proizvode kao kratka vlasasta vlakna i dalje prerađuju u netkani tekstil, vrste i oblika ovisnih o namjeni [28].

Osnovna strukturna jedinica koja prikazuje strukturu ugljičnog vlakna je karakterističan uvijeni ugljični sloj definiran duljinom, debljinom i promjerom svinutog C sloja (od $5\mu m$ do $50\mu m$). Toplinskom obradom iznad $2500\text{ }^\circ C$ postignuta je plastičnost da se vlakna mogu produljiti i stanjiti.

Umrežavanje sirovine u mrežu grafita može biti longitudinalno i transversalno. U stvaranju grafitnog sloja ugljika sudjeluju samo četiri C – atoma iz svake osnovne jedinice u molekuli sirovine (celuloza). Preostala dva C – atoma izlaze prilikom karbonizacije u obliku CO_2 i H_2O ako je sirovina celuloza ili u obliku HCN i H_2O ako je sirovina poliakrilonitril.

Općenito su za ugljična vlakna (slika 8.) karakteristična sljedeća svojstva [28]:

- velika čvrstoća (3000 do 5000 N/mm^2) i velik modul elastičnosti (kod grafitnih vlakana $200\ 000$ do $450\ 000\text{ N/mm}^2$),
- velika krutost, razmjerno mala gustoća u odnosu na metalne niti ($1,5$ do $2,2\text{ g/cm}^3$),
- vlaga, niz otapala, kiselina i baza pri sobnim temperaturama ne razaraju ugljična vlakna,

- izvrsna otpornost na toplinu uz istodobnu stabilnost dimenzija (termički raspad u području 3600 do 4000 °C), veoma slaba gorivost, kemijska inertnost, nekorozivnost, otpornost na kiseline, lužine i organska otapala,
- dobra toplinska i električna vodljivost, nemagnetičnost, vrlo mala apsorpcija rendgenskih zraka, neupijanje vlage i izvrsna biokompatibilnost.



Slika 8 . Ugljična vlakna [29]

5.1.4. Primjena ugljičnih vlakana

Raspon primjene ugljičnih vlakana je širok i prisutan svugdje oko nas. Koristi se u avioindustriji, svemirskoj industriji, automobilska industrija, kemijskoj i nuklearnoj industriji., te medicini. [1, 30].

Zbog male apsorpcije rendgenskih zraka, ugljična su vlakna materijal za izradbu aparata za medicinsku dijagnostiku, a zbog biokompatibilnosti poznata je njihova primjena za implantate (umjetni ligamenti, zglobovi i sl.) [9, 30].

5.2. Ugljični kompozitni materijali

5.2.1. Kompozitni materijali općenito

Kompozitni materijali ili kompoziti su proizvedeni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s jasnom granicom između njih [31]. Primjeri upotrebe kompozitnih materijala mogu se pronaći u prošlosti, ali njihova raširena upotreba je počela u novije vrijeme. Današnji se svijet ne može zamisliti bez ovih ugljičnih materijala.

Kompozitni materijali se sastoje od dvije osnovne komponente: matrice i ojačala [31,32].

Zadaća ojačala je da budu nosivi elementi kompozita, tj. da osiguraju:

- visoku čvrstoću,
- visoki modul elastičnosti,
- otpornost na trošenje.

Zadaća matrice je da:

- drži ojačala zajedno,
- štiti ih od vanjskih utjecaja,
- ima važnu funkciju u prijenosu opterećenja na ojačalo,
- daje vanjsku formu kompozitu,
- određuje njegovo ponašanje s obzirom na djelovanje atmosfere.

Prednosti kompozitnih materijala su:

- mogućnost izrade vrlo složenih oblika,
- smanjenje troškova naknadne obrade dijelova,
- mogućnost spajanja dijelova tijekom samog postupka proizvodnje,
- dimenzijska stabilnost pri ekstremnim radnim uvjetima,
- otpornost na koroziju,
- dizajniranje svojstava,
- visoka čvrstoća,
- visoki modul elastičnosti,
- otpornost na trošenje,
- otpornost na djelovanje atmosfere.

5.2.2 Ugljik – ugljik kompoziti

Ugljik – ugljik kompoziti (C - C kompoziti) su novija vrsta kompozita. Mogu se proizvesti u velikom broju različitih oblika, od jednoslojnih do onih s n- slojeva. Upravo zbog mogućnosti proizvodnje velikog broja različitih oblika, njihova se svojstva mogu mijenjati prema želji proizvođača.

5.2.2.1. Sirovine i postupak proizvodnje C - C kompozita

U proizvodnji C – C kompozita kao primarni ugljik se rabe ugljična vlakna – punilo, a sekundarni ugljik nastaje iz ugljične matrice – smole. Zbog znatnog gubitka mase matrice tijekom prvog stupnja karbonizacije, dobivena osnovna struktura C – C kompozita je jako porozna i sastoji se od primarnog ugljika i malog dijela sekundarnog ugljika iz matrice.

Potrebno je dodatno očvršćivanje „zelenog“ kompozita koje se postiže impregnacijom tekućim ili plinovitim ugljičnim spojevima, te ponovnom karbonizacijom, tako se dobiva i treći tip ugljika – impregnacijski ugljik, a struktura postaje trofazna.

5.2.2. 2. Priprema zelenog C – C kompozita

Za proizvodnju C – C kompozita osnovu čini ugljično vlakno gdje se u kosturu kompozita iskorištava čvrstoća i krutost vlakna koja je vrlo velika u smjeru osi vlakna. Na slici 9. je prikazana shema proizvodnje C- C kompozita [9].



Slika 9. Shema proizvodnje C – C kompozita [9]

Karbonizacijom tekuće matrice postiže se slojevitost strukture. Na visokim temperaturama grafitizacije dolazi do rekristalizacije i oblikovanja gotovo idealne grafitne rešetke što znači kristalno sređivanje u smjeru c – osi. Tako se postiže visoka vlačna čvrstoća, ali se gubi na žilavosti zbog niskog modula elastičnosti među slojevima.

Za dobar C – C kompozit potrebna je visoka usmjerena orijentacija strukture ugljičnog vlakna sa smanjenom moći grafitiziranja, te dobra grafitizirajuća matrica koja će dati slojevitost strukturu s dobrom žilavošću među slojevima.

Kao matrica mogu se koristiti: fenolne smole, smola katrana kamenog ugljena, naftne smole i svi spojevi koji će pirolizom dati dobar grafitizirajući sekundarni ugljik.

5.2.2.3. Impregnacija i toplinska obrada

Za impregnaciju osnovnog kostura C – C kompozita postoje dvije metode: plinska i kapljevita.

Za proces taloženja impregnacijskog ugljika iz plina koriste se hlapljivi ugljikovodici kao što su metan, propen, benzen i drugi niskomolekularni ugljikovodični spojevi.

Toplinska se razgradnja odvija na vrućoj površini osnovnog kostura primarnog i sekundarnog ugljika na koji se taloži pirolitički ugljik. U ovom procesu može doći do zatvaranja pora prije nego se one ispune plinom, pa se otvorena poroznost pretvara u zatvorenu. Bolje zatvaranje pora postiže se nižom temperaturom impregnacije i tada se plin ne karbonizira prije nego ispuni sve pore, što međutim produljuje trajanje impregnacije.

Više se primjenjuje tekućinska impregnacija jer je brža i ekonomičnija. Kod ovog procesa je važno da tekućina za impregnaciju ima veliko iskorištenje ugljika i dobre adhezijske stijenke pora i impregnacijsku tekućinu koja mora imati nisku viskoznost i veliku moć vlaženja ugljične podloge. Kod tekućinske impregnacije potrebno je ukloniti svu suvišnu tekućinu prije ponovne karbonizacije da se spriječi zatvaranje ulaza u pore, a time i daljnja impregnacija.

5.2.2.4. Svojstva i upotreba C - C kompozita

Najvažnija svojstva ovih kompozita su [9, 33]:

- visoki i rastezni modul elastičnosti
- visoka rastezna čvrstoća, ne mijenja se niti pri temperaturi višoj od 2000 °C
- otpornost na puzanje
- relativno visoka žilavost
- niska toplinska rastezljivost, mala osjetljivost prema toplinskom šoku
- visoka toplinska vodljivost.

Glavni nedostatak im je sklonost oksidaciji pri temperaturi višoj od 450 °C, pa se primjenjuju zaštite od oksidacije kao što je dodavanje inhibitora oksidacije. Drugi važan nedostatak im je visoka cijena zbog složenosti proizvodnje.

5.2.2.5. Primjena C – C kompozita

Raspon primjene C – C kompozita je širok i sveprisutan svugdje oko nas. Teško je uopće i približno nabrojati sva područja primjene. U avioindustriji nalazimo ih u obrambenim zrakoplovima, civilnim zrakoplovima, helikopterima, motorima, propelerima i antenama.

U svemirskoj industriji upotrebljavaju se za kutije raketnih motora, u pomorskoj industriji za jahte i podmornice, u automobilskoj industriji za kočnice i airbagove, u autobusima, za željeznicu, robotske ruke, turbine, u tekstilnoj, kemijskoj te nuklearnoj industriji. U medicini nalazi primjenu u bolničkoj opremi i dentalnoj medicini.

Ugljičnim vlaknima su sve prisutnija u sportskoj opremi pa ih tako nalazimo u biciklima, luku i strijeli, vatrenom oružju, skijama i štapovima, snowbord, bejzbolskim palicama, te onima za kriket, hokej i golf, u tenisu, badmintonu i squashu, pecanju, kanuu i

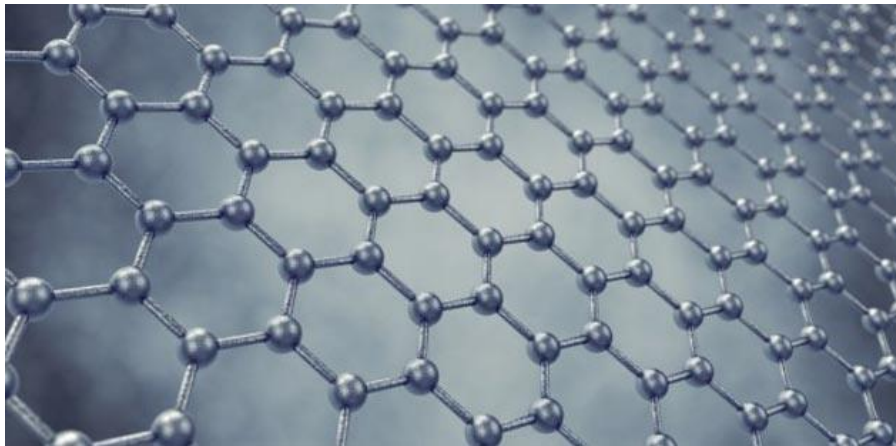
windsurfingu. U glazbenoj industriji nemoguće je zamisliti zvučnike, kablove, reflektore, i žičane instrumente [27].

5.3. Grafeni

Grafen je najjednostavniji, grafitni monosloj koji je identificiran kao zasebna struktura s dobrim električnim, toplinskim i mehaničkim svojstvima te je tako prozvan materijalom budućnosti.

Tim sa Sveučilišta u Manchesteru koji je šest godina nastojao predstaviti potencijal grafena konačno je to uspio kada su Andre Geim i Konstantin Novoselov 2010. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Ono što su spoznali bilo je: najtanji sloj sasvim je izgubio treću dimenziju. Otkrili su prvi dvodimenzionalni materijal, tj. ravninu debljine samo jednog atoma ugljika – grafen.

Grafen je nalik nezamislivo tankom listu, građenom od samo jednog sloja ugljikovih atoma posloženih u ravnini. Ti su atomi, međutim, čvrsto povezani u šesterokutnu rešetku nalik na pčelinje saće [34, 35].



Slika. Prikaz šesterokutne mreže-struktura grafena [36]

Jedan sloj grafena prvi puta je dobiven ljuštenjem grafita s vrha obične olovke pomoću ljepljive trake (selotejpa) tj. mehaničkom eksfolijacijom grafita. Izvorna „selotejp metoda“ nije zahtijevala velika ulaganja ni složenu opremu, problem je bio u tome što nije prikladna za sintezu grafena za industrijsku primjenu [37].

5.3.1. Svojstva grafena

Zbog svojih svojstava grafen je najperspektivniji materijal nanoznanosti. Njegov osnovni građevni blok je atom ugljika čiju jezgru okružuje elektronski oblak od šest elektrona, razvrstanih u dvije ljuske. Unutrašnja elektronska ljuska, $1s^2$ sadrži dva elektrona, a vanjska, $2s^2 2p^2$ preostala četiri elektrona. Upravo je raspodjela elektrona u vanjskoj ljusci ključna za svojstva materijala od ugljika. Četiri elektrona iz vanjske, valentne ljuske imaju glavnu ulogu u prostornom vezanju ugljikovih atoma.

Naime, prilikom vezanja, atomske (elektronske) se orbitale mogu preurediti, hibridizirati pri čemu novonastale hibridne orbitale omogućuju specifično vezivanje atoma u molekulama i kristalima.

Grafit nastaje vezanjem sp^2 hibridiziranih atoma, pa tako i grafen, koji je monosloj grafita. Ta struktura se može matematički lako opisati uvođenjem sp^2 orbitale, ili σ -orbitale koje čine najčvršću poznatu kemijsku vezu, što grafen čini najčvršćim mogućim materijalom [38].

Slobodne p , odnosno π , orbitale u grafenu se udružuju, tako da se elektroni gibaju preko grafenske ravnine. Iz činjenice da su sp^2 orbitale ekvivalentne jer su sve to identični ugljikovi atomi, proizlazi niz privlačnih svojstava grafena, koja ga čine glavnim materijalom za primjenu u elektronici, odnosno u novo koncipiranoj elektroničkoj industriji koja će se bazirati na grafenu i njemu bliskim strukturama.

Grafit se sastoji od niza ravnina grafena slabo povezanih van der Waalsovima silama, a može se pokazati i da je grafen osnovna građevna osnova za ostale materijale bazirane na sp^2 hibridnom vezanju kao što su molekule fullerena te ugljične nanocjevčice [34, 37].

Za razliku od dijamanta koji je također alotropska modifikacija ugljika, grafit je neproziran. Međutim, kad se grafit stanjuje do svega nekoliko grafenskih slojeva, postaje poluproziran. U konačnici, jedan sloj, grafen, propušta otprilike 95 % svjetlosti, a reflektira svega oko 5 % upadne svjetlosti, što je dovoljno da se pomoću optičke mikroskopije jednostavno identificira područje na uzorku koje sadrži grafen [38].

Posebnost grafena je da se elektroni iz π orbitala, odnosno elektronskih vrpca, gibaju vrlo brzo, kao da su bez mase. Tipične su čestice bez mase fotoni, koji se u vakuumu gibaju brzinom svjetlosti, 300.000 km/s. Elektroni se u grafenu gibaju tristotinjak puta sporije, ali također su bezmasenog karaktera. Zato se za elektrone u grafenu kaže da su bezmaseni nosioci naboja koji mogu u potpunosti proći kroz potencijalne prepreke, iako nemaju dovoljno energije da ih "preskoče".

Kroz grafen možemo istovremeno provesti veliki broj elektrona, što pokazuje njihovu veliku mobilnost kao nosilaca naboja. Mobilnost elektrona u grafenu je veća nego u bilo kojem drugom poznatom materijalu [37, 38]. Ta svojstva dolaze do izražaja na sobnoj temperaturi gdje grafen pokazuje dobru vodljivost, dok je materijale kao što su visokotemperaturni supravodiči potrebno ohladiti na temperaturu koja je stotine stupnjeva ispod sobne da bi se pokazala dobra svojstva vodljivosti bez električnog otpora.

Grafen je dakle najtanji dvodimenzionalni kristal, debljine jednog atoma, jači je od čelika, provodi struju bolje od bakra, rastezljiv je, provodi toplinu bolje od bilo kojega drugog materijala, proziran je, neprobojan i nereaktivan, odnosno otporan na kiseline te postoji u slobodnom obliku i ne uništava se lako iako je izuzetno tanak. Osim što čine najtanji poznati materijal, ujedno su i najlakši, mase manje od 1 mg/ m^2 [39].

Grafen stvara električnu energiju kada ga pogodi svjetlosti. Radi na principu da kada je pogođen svjetlom (gotovo bilo kojom vrstom svjetla), dobija karakteristiku toplog vodiča. To znači da elektroni molekula grafena dobiju dovoljno energije da se počnu kretati (strujati) iako ugljik ispod ostaje hladan.

5.3.2. Primjena grafena

Grafen, materijal izuzetne otpornosti, vodljivosti i savitljivosti, ima iznimni potencijal u proizvodnji potrošačke elektronike, astronautike, transporta, računalnih tehnologija pa čak i odjevnih predmeta. Koristi se za izradu solarnih ploča.

Gotovo je proziran, ali u isto vrijeme toliko gust da kroz njega ne mogu proći ni najmanji atomi plina, stotinu puta je jači od najjačeg čelika. Najtanji je i najjači poznati materijal, a njegovo otkriće se odrazilo na područja znanosti poput kvantne fizike, pa sve do praktične elektronike. Toplinu provode oko 10 puta bolje od bakra, kao i od svih drugih poznatih materijala [34, 37, 40].

Sljedeća mogućnost iskorištavanja grafena u inženjerstvu materijala jest ugradnja grafenskih slojeva u kompozitne materijale gdje bi imali ulogu ojačala. Proizvodnja takvih materijala zahtijeva da grafenski slojevi budu homogeno distribuirani u različitim matricama te da se grafen proizvodi u velikim količinama, što je jedan od glavnih problema. Grafit je jeftini materijal dostupan u velikim količinama, međutim teško se ljušti u pojedinačne grafenske slojeve.

Sinteza grafena jedan je od najvećih problema za veliku industrijsku proizvodnju te je tako sam grafen izuzetno skup materijal [37, 39].

Grafen ima nevjerovatna svojstva i u vodljivosti elektriciteta jer prenosi elektrone nekoliko desetaka puta brže od silicija. To bi inženjerima elektronike trebalo omogućiti stvaranje super-kondenzatora, te povećanje kapaciteta, naboja i dugovječnosti baterija gdje već desetljećima nije postignut revolucionarni napredak [34].

U usporedbi sa silicijem, na kojem se temeljila prethodna revolucija u elektronici, grafen ni približno toliko ne gubi svoj kapacitet nakon svakog punjenja. Elektronički uređaji temeljeni na grafenu mogli bi se napuniti za samo nekoliko sekundi, uz dugotrajnu pohranu energije [40].

6. Zaključak

Zahvaljujući dostupnosti i rasprostranjenosti sirovina te svojstvima, ugljični materijali nalaze sve veću primjenu u raznim područjima.

Čađa je praktički čisti elementarni ugljik u obliku koloidnih čestica i prvi svjetski komercijalno dostupni nanomaterijal. Više od 90 % ukupno proizvedene čađe primjenjuje se u industriji gume za izradu tehničke gumene robe kao što su transportne trake, omotači za kablove, gumena obuća i odjeća dok se 60 % koristi u proizvodnji automobilskih guma (čađa N-300), zatim u proizvodnji boja i tonera (čađa N-700) kao pigment, lakova i plastike gdje služi kao punilo, nositelj je katalizatora. Zahvaljujući površinskim svojstvima, poroznosti i funkcionalnim grupama koristi se kao adsorbens u procesima pročišćavanja plinova i otopina.

Metalurški koks ima važnu ulogu u metalurgiji gdje se koristi kao gorivo, redukcijsko sredstvo i sredstvo za naugljičenje. Sirovina je za proizvodnju katranske smole koja je tekući produkt procesa koksiranja i vrlo važno vezivo u proizvodnji ugljičnih materijala (ugljičnih i grafitnih vatrostalnih materijala, magnezitno-ugljičnih opeka) te sirovina za proizvodnju smolnog koksa koji sve više nalazi primjenu u proizvodnji suvremenih ugljičnih materijala.

Naftni kalcinirani koks se upotrebljava za proizvodnju ugljičnih elektroda koje se rabe u proizvodnji aluminijske i u industriji čelika, proizvodnji vatrostalnih materijala te kao sredstvo za naugljičavanje u ljevarstvu, a manje kvalitetne vrste koksa koriste se kao gorivo.

Za razliku od čađe, metalurški i naftni koks su „grafitizirajući“ ugljici. Grafitizacija je naknadna toplinska obrada u uvjetima visokih temperatura kojom se postiže trodimenzionalna struktura grafita i proširuje područje primjene ovih tradicionalnih ugljičnih materijala pa se mogu rabiti za proizvodnju sintetičkih grafita, aktivnih ugljika i ugljičnih kompozita.

Ugljična vlakna su vlakna koja sadrže 90 % ugljika, vrlo su fina i crne boje. Dobivaju se karbonizacijom i grafitizacijom organskih sirovina pri visokim temperaturama. Imaju karakteristična svojstva: veliku čvrstoću, krutost, otpornost na toplinu, kiseline i lužinu, dobra toplinska i električna vodljivost. Primjenjuju se u raznim područjima industrije.

Ugljik – ugljik kompoziti (C - C kompoziti) su novija vrsta kompozitnih materijala, a mogu se proizvesti u velikom broju različitih oblika. Zbog toga se i njihova svojstva mogu mijenjati prema potrebama proizvođača. Primjenjuju se u raznim područjima od avioindustrije, svemirske tehnike, automobilske industrije, medicine, u izradi sportske opreme i u glazbenoj industriji.

Grafen je najjednostavniji grafitni monosloj izoliran kao zasebna struktura s dobrim električnim, toplinskim i mehaničkim svojstvima. Najtanji je i najjači poznati materijal, a njegovo otkriće se odrazilo i na razvoj znanosti kao što je kvantna fizika. Smatraju ga materijalom budućnosti zbog sve veće praktične primjene u elektronici zatim u inženjerstvu materijala gdje ugradnjom grafenskih slojeva u kompozitne materijale imaju ulogu ojačala.

Iako svakodnevno raste interes za ugljične materijale, posebice suvremene, postoji glavni ograničavajući čimbenik njihove upotrebe, a to je visoka cijena.

7. Literatura

1. https://bib.irb.hr/datoteka/880576.Dentalni_materijali_50_dpi.pdf (21.11.2018.)
2. T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
3. <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/1%20NNUvod.pdf> (21.11.2018.)
4. F. Kovačiček, Đ. Španiček, Materijali, osnove znanosti o materijalima, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.
5. M. Legin-Kolar, Ugljični materijali, Bilten Hrvatskog društva za materijale i tribologiju, 2/95, 1995.
6. A. Rađenović, Anorganska kemija - predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
7. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=62997> (25.1.2019.)
8. <http://www.avantartmagazin.com/fuleren-molekul-koji-spaja-nauku-i-naucnu-fantastiku> (25.1.2019.)
9. M. Legin-Kolar, A. Rađenović, Ugljični materijali, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2003.
10. A. Oberlin, Carbonization and graphitization, Carbon, 22 (1984) 521-54.
11. https://books.google.hr/books?id=jPg9DQAAQBAJ&pg=PA74&lpg=PA74&dq=mezofazne+smole&source=bl&ots=rdgrCMj3zC&sig=1ODd7J-diQB2kRyL6GvxTkNMskU&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwietv_y8oreAhXLEywKHxzWAFUQ6AEwAHoECAoQAQ#v=onepage&q=mezofazne%20smole&f=false (4.2.2019.)
12. S. Marinković, Z. Laušević, M. Polovina, Savremeni karbonski materijali, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, 1999.
13. <http://www.carbon-black.org/index.php/what-is-carbon-black> (5.2.2019.)
14. B. Lahaye, J., Ehrburger – Dolle, F.: Mechanisms of carbon black formation. Correlation with the morphology of aggregates, Carbon, 32 (1994) 1319-1324.
15. <https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf> (5.2.2019.)
16. <http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/cada.pdf> (1.2.2019.)
17. <http://digital.csic.es/bitstream/10261/95477/1/Types%20of%20carbon%20adsorbents%20and%20their%20producton.pdf?fbclid=IwAR3AvJVt0TLkKCwCKJi3LdJaGOR4vVHGkXzhI77manToClKsiVpo1X2fsU> (12.2.2019.)
18. A. Rađenović, J. Malina, G. Matijašić, Lj. Slokar, Lj. Kratofil Krehula, Površinska svojstva čađe obrađene anorganskim kiselinama, Polimeri, 34 (2013) 1, 4 - 8.
19. <https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf> (5.2.2019.)
20. S. Muhamedagić, A. Mahmutović, Metalurški koks-proizvodnja i primjena, Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2012.
21. M. Kundak, A. Rađenović, Goriva i izgaranje, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2003.
22. A. Rađenović, Structural properties of petroleum coke, Nafta 58 (2007) 10, 500-506.
23. <https://repozitorij.vuka.hr/islandora/object/vuka:703/preview> (12.3.2019.)
24. A. Rađenović, A. Štrkalj, Primjena materijala na bazi ugljika u ljevarstvu, Proceedings of 7th International Foundry men Conference, Opatija, 2006, 1-15.
25. <https://www.f1puls.com/5761/tehnikalije-za-laike-karbonska-ugljicna-vlakna/> (16.3.2019.)

26. P. Bhatt , A.Goel, Carbon Fibres: Production, properties and potential use, Material Science Research India, 14 (2017) 1, 52-57.
27. K. Repar, Uporaba ugljičnih vlakana u kompozitima, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
28. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=62994> (27.3.2019.)
29. <https://www.fsb.unizg.hr/kmb/200/230/kmb234.htm> (2.6.2019.)
30. D. Tomašić, Primjena kompozitnih tvorevina u zrakoplovnoj industriji, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
31. https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1369657197-0-materijaliiikompoziti2013.pdf (12.6.2019.)
32. http://repositorij.fsb.hr/4775/1/Leljak_2015_završni_preddiplomski.pdf (9.3.2019.)
33. A. Kelly, Concise encyclopedia of composite materials, Pergamon, Exeter, 1994.
34. <https://www.vecernji.hr/premium/zasto-je-grafen-najzanimljiviji-materijal-danasnjice-1260905> (22.3.2019.)
35. <https://www.tportal.hr/tehnoclanak/grafen-je-supermaterijal-koji-osvaja-svijet-a-evosto-ce-nam-sve-donijeti-u-buducnosti-20181028/print>(22.3.2019.)
36. <http://pixelizam.com/upoznajte-grafen-cudotvorni-materijal/> (23.7.2019.)
37. <https://repositorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit:49/preview> (21.3.2019.)
38. M. Kralj, Grafenska zemlja čudesa, E-škola Fizika, Institut za fiziku, Zagreb, 2010.
39. <file:///C:/Users/ar/Documents/grafen/Graphene%20%20A%20simple%20introduction%20-%20%20Explain%20that%20Stuff.htm> (23.7.2019.)
40. <https://www.tportal.hr/tehnoclanak/grafen-je-supermaterijal-koji-osvaja-svijet-a-evosto-ce-nam-sve-donijeti-u-buducnosti-20181028/print> (23.7.2019.)

ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Vesna Perković

Datum i mjesto rođenja: 23. srpnja 1991., Zenica

Adresa: Stupno 118 ^c, 44000 Sisak

Telefon: 098/649-927

E-mail: oliverka23@hotmail.com

Obrazovanje

1998. – 2006. – Osnovna škola Sela

2006. – 2009. – Željezničko tehnička škola Zagreb, špeditersko – agencijski tehničar

2015. – 2019. – Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, stručni studij ljevarstvo

Vještine

Strani jezik: Engleski jezik, Njemački jezik

Rad na računalu

Vozačka dozvola: B kategorija

U slobodno vrijeme: volontiram u udruzi za zaštitu životinja