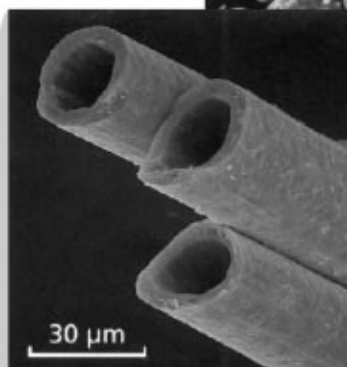
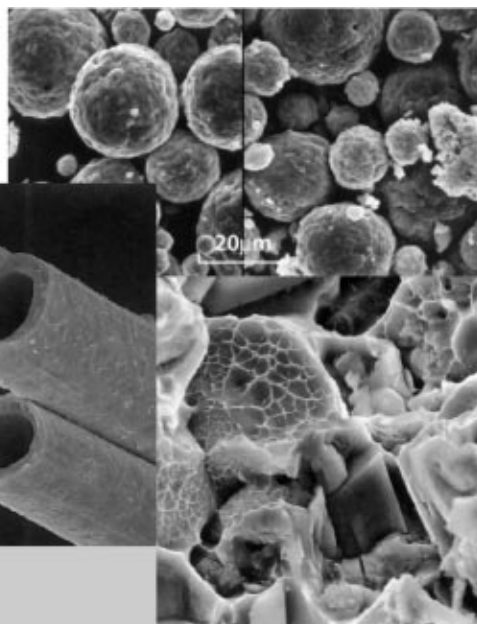


Hrvatsko društvo  
za materijale i tribologiju



Tomislav Filetin

# PREGLED RAZVOJA I PRIMJENE SUVREMENIH MATERIJALA



Zagreb, lipanj 2000.



Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju

Prof.dr.sc. Tomislav Filetin  
Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet strojarstva i brodogradnje  
Zavod za materijale

# **PREGLED RAZVOJA I PRIMJENE SUVREMENIH MATERIJALA**

Zagreb, lipanj 2000.

Izdavač: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju  
Zagreb, I. Lučića 1, 10000 Zagreb  
Tel./fax 01 6157126

Copyright Tomislav Filetin

Grafička priprema i prijelom: Željko Filetin

Tisak: Offset Markulin

Naklada: 200 kom

CIP - Katalogizacija u publikaciji  
Nacionalna i sveučilišna knjižnica, Zagreb

UDK 66.017  
621-03

FILETIN, Tomislav

Pregled razvoja i primjene suvremenih  
materijala / Tomislav Filetin. - Zagreb : Hrvatsko  
društvo za materijale i tribologiju, 2000.

Bibliografija: str. 40.

ISBN 953-96038-6-2

400609038

# SADRŽAJ:

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| PREDGOVOR                                                         | 6  |
| 1. UVOD – RAZVOJ MATERIJALA KROZ POVIJEST                         | 7  |
| 2. OPĆE TENDENCIJE DANAŠNJE PROIZVODNJE I ISTRAŽIVANJA MATERIJALA | 12 |
| 3. PREGLED RAZVOJA METALNIH MATERIJALA                            | 13 |
| 3.1. Čelici i željezni ljevovi                                    | 13 |
| 3.2. Ostali metalni materijali                                    | 16 |
| 4. MATERIJALI I DIJELOVI DOBIVENI METALURGIJOM PRAHA              | 18 |
| 4.1. Klasični postupci metalurgije praha                          | 19 |
| 4.2. Suvremeni “near-net-shape” postupci                          | 21 |
| 5. METALNA STAKLA                                                 | 26 |
| 6. POLIMERNI MATERIJALI                                           | 27 |
| 7. TEHNIČKA KERAMIKA                                              | 30 |
| 8. KOMPOZITI                                                      | 32 |
| 8.1. Polimerni kompoziti (Polymer Matrix Composite-PMC)           | 34 |
| 8.2. Metalni kompoziti (Metal Matrix Composite-MMC)               | 36 |
| 8.3. Keramički kompoziti (Ceramic Matrix Composite-CMC)           | 37 |
| 9. INTERMETALNI SPOJEVI                                           | 38 |
| 10. POSTUPCI MODIFICIRANJA I PREVLAČENJA POVRŠINA                 | 38 |
| 11. NOVI MATERIJALI I TEHNOLOGIJE SPAJANJA                        | 41 |
| 12. “PAMETNI” MATERIJALI                                          | 42 |
| 13. NEKA POSEBNA PODRUČJA RAZVOJA MATERIJALA                      | 44 |
| 13.1. Biomimetički materijali                                     | 44 |
| 13.1. Fulereni                                                    | 44 |
| LITERATURA                                                        | 46 |

## **PREDGOVOR**

Intenzivan razvoj novih materijala u svijetu rezultira sve većom količinom informacija o postupcima njihovog dobivanja (proizvodnje i oblikovanja), o njihovim svojstvima i o već provjerenim primjerima primjene. Hrvatski znanstvenici i stručnjaci izravno sudjeluju u istraživanjima materijala s vrlo skromnim udjelom i to u uskim područjima.

S druge strane, za potrebe naše visoke naobrazbe i osuvremenjivanja domaćih industrijskih poduzeća, nužno je neprestano pratiti glavne tendencije u istraživanjima i primjeni materijala te pripadajućih tehnologija.

Jedan od osnovnih ciljeva djelovanja Hrvatskog društva za materijale i tribologiju je upravo prijenos najnovijih saznanja s područja tehničkih materijala iz svijeta u našu sredinu. U tu svrhu je dio ovog teksta izložen kao uvodno predavanje na znanstveno-stručnom skupu MATRIB 2000, u Veloj Luci u lipnju 2000. godine. Publikacija je namijenjena i širem krugu zainteresiranih stručnjaka koji se žele informirati o osnovnim tendencijama razvoja materijala zadnjih 10-tak godina.

Autor je dakako svjestan da ovim sažetim pregledom samo naznačuje neke elemente iz širokog spektra pravaca istraživanja unutar područja znanosti i inženjerstva materijala. Potpunije, detaljnije i kompetentnije analize te priloge valja očekivati od vrhunskih znanstvenika iz pojedinih užih specijalnosti materijala.

Zahvaljujem se akademiku Božidaru Lišiću i prof.dr. Vinku Ivušiću na vrlo poticajnim i korisnim diskusijama tijekom pripreme teksta.

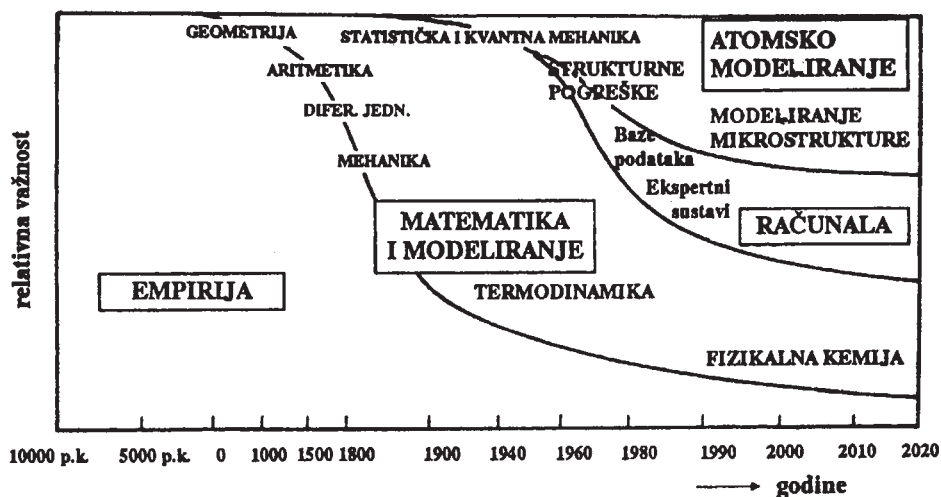
*Tomislav Filetin*

Zagreb, 4. lipnja 2000.

# 1. UVOD – RAZVOJ MATERIJALA KROZ POVIJEST

Svakodnevni život čovjeka, kroz cjelokupnu povijest, određen je postojanjem, otkrivanjem, proizvodnjom, preradom i primjenom različitih materijala. U početku čovjek je uzimao materijale iz prirode – drvo, kamen, glinu, kožu, dlaku, kosti i oblikovao ih primitivnim postupcima (brušenja, bušenja, rezanja, lomnjenja) u oruđe i oružje te ostale uporabne predmete. Pri tome su bile odlučujuće **vještine** pojedinaca. Kasnije su na osnovi **iskustva** proizvedeni prvi tehnički materijali kao što je bronca, željezni lijevovi i nelegirani čelik, cement/beton.

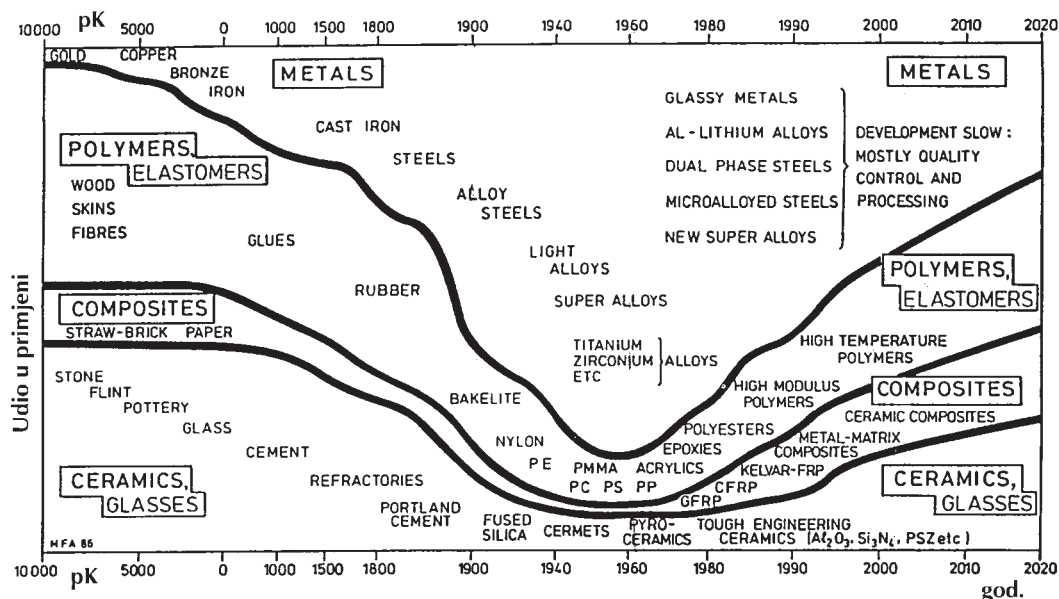
Tek se u novijoj povijesti, koristeći kvantitativna znanja iz matematike, fizike (mehanike, termodinamike, hidromehanike) kemije i iz ostalih područja, otkrivaju postupci za dobivanje suvremenijih materijala – npr. legiranih čelika, aluminijskih legura, polimernih materijala.



Slika 1. Potrebnna znanja i metode u razvoju materijala kroz povijest

Suvremeni razvoj materijala obilježen je primjenom **znanstvenih pristupa** iz različitih disciplina, kvantitativnih metoda i računala. Tako su npr. mikrolegirani čelici, čelici povišene čvrstoće i korozijske postojanosti, titanove legure, Ni i Co-superlegure, poluvodiči, legure s efektom prisjetljivosti oblika, kompozitni materijali, tehnička keramika, intermetalni spojevi i drugi današnji materijali razvijeni znanstvenim istraživanjima.

**Broj materijala** od 1940. do danas eksponencijalno raste. Prema nekim tvrdnjama u posljednjih 60-tak godina u primjenu je ušlo toliko vrsta materijala koliko u svim prethodnim stoljećima. Procjene govore da danas raspolažemo s 70 000 do 100 000 različitih vrsta materijala /1/. Iako je broj osnovnih vrsta znatno manji raznovrsnost se postiže varijacijama sastava i strukture kao posljedice uvjeta dobivanja ili naknadne obrade.



Slika 2. Evolucija tehničkih materijala /1/

Proizvodnja i potrošnja betona i materijala na bazi željeza (čelika i Fe-lijevova) i dalje dominiraju u odnosu na druge grupe tehničkih materijala (tablica 1). Smatra se da će materijali na bazi željeza količinski i u bližoj budućnosti zauzimati najveći udio među metalnim materijalima.

Od 1945. do 1975. godine proizvodnja čelika je narasla šest puta, a aluminiija čak trinaest puta. Od 1975. do danas taj rast proizvodnje i potrošnje osnovnih metalnih materijala je gotovo zaustavljen zbog sljedećih razloga:

- porasla je motivacija za štednjom materijala dobivenih iz neobnovljivih sirovina
- došlo je do zasićenja industrijskih proizvoda
- tehnički razvoj je omogućio lakše i sigurnije konstrukcije – materijali više nosivosti, pouzdanije metode proračuna, bolje metode kontrole i sl.
- u primjeni raste udio polimera i njihovih kompozita te ostalih novih materijala
- povećan je udio recikliranih materijala, što smanjuje dio potreba za primarnom proizvodnjom materijala.

Najveći rast bilježe polimerni materijali: od nekoliko milijuna tona 60-tih godina do današnjih oko 200 milijuna tona, s procjenom dvostruke proizvodnje za idućih 30-tak godina /2/.

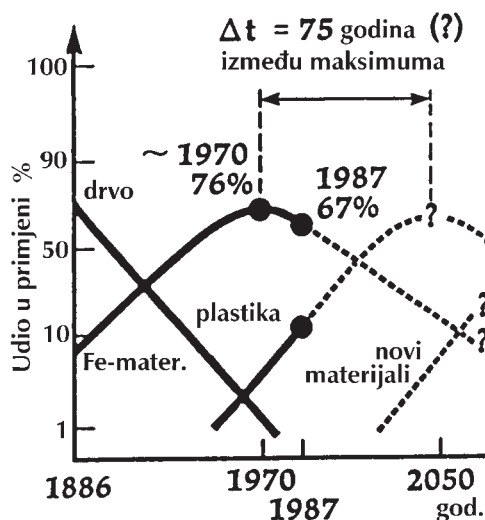
Iako su predviđanja i prognoze nezahvalne, prateći razvoj i primjenu pojedinih materijala po S krivulji rasta (slika 3), može se uočiti da približno svakih 75 godina pojedine skupine materijala doživljavaju maksimum proizvodnje i primjene.



Tako su materijali na bazi željeza imali maksimum proizvodnje i korištenja oko 1970. godine, a nakon toga nastupa stagnacija. Substitute čine sve više polimerni i kompozitni materijali, pa se maksimum proizvodnje polimera očekuje sredinom 21. stoljeća.

Tablica 1. Proizvodnja materijala (milijuni tona) u 1990. god.

|                                                |      |
|------------------------------------------------|------|
| Beton                                          | 950  |
| Materijali na bazi željeza – čelici i lijevovi | 800  |
| Polimeri                                       | 200  |
| Aluminij                                       | 16   |
| Bakar                                          | 9    |
| Cink                                           | 7    |
| Olovo                                          | 5    |
| Polimerni kompoziti                            | 2    |
| Drvo                                           | 2    |
| Nikal                                          | 0,7  |
| Magnezij                                       | 0,3  |
| Kositar                                        | 0,2  |
| Titan                                          | 0,09 |



Slika 3. S – krivulja u razvoju i primjeni materijala /3/

**Znanost o materijalima i inženjerstvo materijala** (engl. Materials Science and Engineering, njem. Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnik) je nova disciplina, nastala nakon 1970. sintezom temeljnih grana znanosti – fizike i kemije, te inženjerskih struka – metalurgije, kemijskog inženjerstva, strojarstva, graditeljstva i dr. Obilježja djelovanja unutar ZIM-a jesu: *interdisciplinarnost i timski rad, velik broj istraživača, najsuvremenija oprema, velika novčana ulaganja.*

Znanost i inženjerstvo materijala se smatra, uz genetiku, informatiku i telekomunikacije, **generičkom** vrstom znanosti. To znači da se rezultati istraživanja materijala i pripadnih tehnologija prenose u druge grane znanosti i tehnike – elektroniku, strojarstvo, zrakoplovstvo, svemirsku tehnologiju, brodogradnju, medicinu, kemijsku tehnologiju, graditeljstvo i dr., te dovode do *razvoja novih proizvoda* boljih svojstava.

Neki primjeri **revolucionarnih primjena** materijala zasnovanih na znanstvenim istraživanjima jesu: poluvodiči i silicijev čip u računalu, optička vlakna za prijenos informacija, Ti- i Co-legure za implantate u ljudskom organizmu, polimerni kompoziti za gradnju sportskih sprava i zrakoplova, polikristalni dijamant za rezne alate, tehnička keramika u plinskim turbinama i diesel motorima i dr.

Tako je npr. specifična čvrstoća (omjer čvrstoće i gustoće) današnjih polimernih kompozita ojačanih ugljičnim vlaknima preko četiri puta viša od Al i Ti-legura, a specifična krutost (omjer modula elastičnosti i gustoće) dva puta viša. Upravo su ova dva svoj-

stva omogućila bolje tehničke karakteristike suvremenih zrakoplova i trkaćih vozila i sportskih naprava.

Drugi primjer govori da današnji rezni alati od silicijevog nitrida i polikristalnog dijamanta omogućuju deset puta veće brzine rezanja nego alati od brzoreznih čelika.

Slike 4 do 7 usporedno prikazuju nekadašnji i današnji usisavač za prašinu, bicikl, automobil i zrakoplov. Svi su ovi proizvodi doživjeli bitne promjene oblika i tehničkih karakteristika zahvaljujući razvoju i primjeni suvremenih materijala (polimera, kompozita, lakih a čvrstih legura i sl.) te pripadnih tehnologija oblikovanja.

**1900.**  
drvo, platno,  
koža, guma  
50W  
10 kg  
150 funti

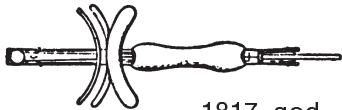
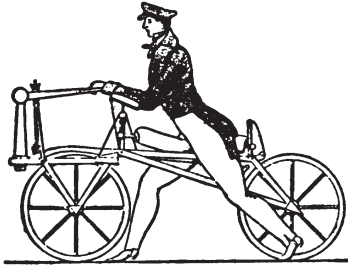


**1930.**  
meki čelik, 300W, 6 kg, 60 funti

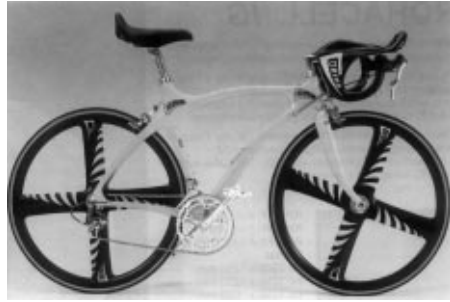


**1987.**  
Injekcijski  
prešan  
ABS, PP  
800W  
4 kg  
35 funti

Slika 4. Razvoj usisavača za prašinu



1817. god.

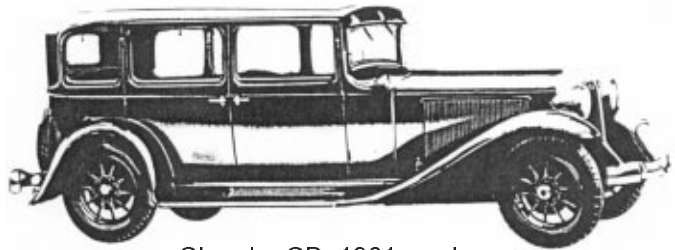


2000. god.

Slika 5. Bicikl nekad i danas – od drvenog do kompozitnog



Daimler 1886. god.



Chrysler CD, 1931. god.

Slika 6. Automobili nekad i danas



BMW Z3 Coupe 1998. god.

Današnji život i proizvodnju sažeto obilježava izreka ***“bez materijala ništa ne postoji, bez energije se ništa ne zbiva i bez informacija ništa nema smisla”*** (A. G. Öttinger). Sirovine i materijali su sastavni dio gospodarstva bilo koje države i pojedinih proizvodnih sustava jer u njih ulaze **sirovine (materijali)**, energija i informacije, a iz njih izlaze proizvodi (materijalizirane ideje), **otpad** (dijelom i materijali) i informacije. Takav sustavni pristup osnova je suvremene koncepcije gospodarenja materijalom u ukupnom životnom ciklusu, kao dijela inženjerstva životnog ciklusa (“Life Cycle Engineering”). Konačni izvori sirovina za dobivanje materijala i sve veće zagađivanje okoliša postavljaju pred znanstvenike i inženjere nove zahtjeve a od njih se traži društvena odgovornost za svoje djelovanje. Zato se danas teži razvoju i primjeni recikličnih, lako uništivih ili ekološki prihvatljivih materijala dobivenih iz obnovljivih sirovina.



Slika 7. Zrakoplovi nekad i danas

## 2. OPĆE TENDENCIJE DANAŠNJE PROIZVODNJE I ISTRAŽIVANJA MATERIJALA

Unatrag 10-tak godina razvoj materijala odvija se po novom obrascu – *paradigmi* – “materijali kao vrijednost” a po klasičnoj – “materijali kao resurs”. Usporedbene značajke ta dva obrasca jesu:

### A – MATERIJALI KAO RESURS

- ◆ Materijali kao resurs
- ◆ Uobičajeni, široko uporabivi materijali
- ◆ Monolitni materijali
- ◆ Konstrukcijski materijali – dominiraju metali
- ◆ Velik volumen i količina proizvodnje, kontinuirana proizvodnja
- ◆ Postrojenja podešena za određene materijale i poluproizvode
- ◆ Cijena i raspoloživost kao kriteriji konkurentnosti konkurentnosti
- ◆ Neograničeni resursi u okolini
- ◆ Istraživanja provode pojedinci
- ◆ Samozadovoljna ekonomija

### B – MATERIJALI KAO VRIJEDNOST

- Povezanost: materijali – tehnologije – informacije
- Materijali posebnih svojstava i primjene
- Legure, kompoziti, laminati, prevlake, keramika
- Funkcionalni materijali – spojevi i kombinacije materijala
- Male količine, po narudžbi; Diskontinuirana proizvodnja
- Fleksibilna proizvodnja materijala
- Kvaliteta i svojstva kao kriteriji
- Ograničeni resursi – potreba recikliranja
- Istraživanja provode multidisciplinarni timovi
- Međuovisna, globalna ekonomija

Današnja istraživanja materijala mogu se sažeto opisati sljedećim obilježjima:

- ♦ **Nove analitičke metode i suvremena instrumentacija** za karakterizaciju materijala (npr. tunelni skening mikroskop i sinkrotron) je možda najvažniji pokretač otkrivanja i poboljšanja svojstava na atomskoj i molekularnoj razini.
- ♦ **Računalne simulacije** omogućuju kreiranje materijala "in situ" uključujući modeliranje promjene strukture i svojstava tijekom procesa oblikovanja.
- ♦ Mogućnosti prepoznavanja, slikovnog predočavanja i **kvantifikacije strukturnih oblika u nano i mikro** svijetu, uz računalno modeliranje, uvode nas u izazovno područje projektiranja željenog sastava, strukture i svojstava materijala, polazeći od atomske i molekularne razine.  
Jedan od primjera je primjena metode umjetnih neuronskih mreža i genetičkih algoritama u traženju optimalne molekularne strukture polimera polazeći od traženih svojstava.
- ♦ **Materijal se izravno oblikuje u konačan oblik** izratka bez međufaze za dobivanje poluproizvoda u obliku šipki, cijevi, limova i sl. – tzv. "net shape" i "near net shape" tehnologije – postupci oblikovanja praha (dobivanje novih legura i kompozita), oblikovanje raspršivanjem (spray forming), oblikovanje metala u tjestastom stanju (semi-solid), brza izrada prototipova itd. Velik je utjecaj kvalitete polazne sirovine (prah, granule, taljevina) i parametara procesa na konačna svojstva proizvoda.

*Cjelovit pregled tendencija razvoja i svojstava tehničkih materijala gotovo da je nemoguće napraviti, jer bi svaka od karakterističnih skupina materijala – metalni, polimerni, keramički i kompozitni zahtjevali zasebnu ekspertnu studiju, a također i pripadne tehnologije materijala – metalurgija praha, postupci modificiranja površina, tehnologije polimernih i kompozitnih materijala i dr. Količina novih informacija iz dana u dan je sve veća, teško ih je klasificirati te sintetizirati u razumljiv prikaz za šire čitateljstvo. Stoga se ovim tekstom daje sažeti pregled nekih bitnih naznaka i karakteristika tendencija istraživanja i primjene novih materijala u tehnici, naročito u strojarstvu, a na osnovi autorovog praćenja dostupne literature.*

## 3. PREGLED RAZVOJA METALNIH MATERIJALA

### 3.1. Čelici i željezni lijevovi

Današnji život i proizvodnja nezamislivi su bez materijala na bazi željeza, posebno čelika, jer je njegova proizvodnja i uporaba peterostruka prema ostalim tehničkim materijalima. Iako od sredine 70-tih godina proizvodnja ostaje na jednakoj razini, očekuje se da će barem prve trećine 21. stoljeća čelici dominirati u proizvodnji i primjeni /4/. Neke tendencije sadašnjeg razvoja **čelika** jesu:

- Poboljšanje kvalitete u svim fazama dobivanja i prerade;
- Raste udio postupaka sekundarne metalurgije;
- Razvoj i uvođenje metalurgije praha i mehaničkog legiranja u proizvodnji čelika i legura;

- Vakuumskim pročišćavanjem dobivaju se ultra niskougljični ( $< 0,005 \% C$ ) i visokočisti čelici (suma pratilaca i ugljika ispod 70 ppm);
- Kontrolirano dodavanje elemenata za povišenje obradljivosti;
- Povišenje udjela kontinuiranog lijevanja – od 20 % ukupne proizvodnje u 1979. do 70 % u 1987. godini čime se ostvaruju uštede u materijalu i energiji;
- Povišenje točnosti sastava i stanja površine (uže tolerancije); čelici namijenjeni toplinskoj obradi imaju sve uže granice sastava i garantirane prokaljivosti;
- Termomehanička obrada kontinuiranim valjanjem doprinosi povišenju čvrstoće i žilavosti uz zadržanu dobru zavarljivost čelika;
- Uvođenje statističkog praćenja i računalnog upravljanja procesom – smanjenje energije, potrošnje ferolegura i povišenje kvalitete;
- Čelični limovi i trake zaštićuju se od korozije različitim prevlakama – Zn, Zn-Ni, Zn-Al, Zn-Co, Cr, Mn (ternarne legure) i duplex slojevima. Na Zn slojeve nanose se i organske prevlake kod čelika za primjenu u građevinarstvu – npr. spremnici. Laserskim rezanjem i zavarivanjem – tzv. “Tailored Blanks” dobivaju se elementi ukupne konstrukcije, poglavito za automobilsku industriju, sastavljeni od limova čak i različite debljine.

Iako su mikrolegirani čelici povišene čvrstoće – **HSLA** (High Strength Low Alloy Steel) već oko 30-tak godina u primjeni i dalje se istražuju mogućnosti povišenja žilavosti i optimiranje parametara zavarivanja. Kod toga se teži što čistim čelicima. Razvoj obuhvaća postupke kontroliranog ohlađivanja uz optimiranje kemijskog sastava. Čelici s Cu s granicom razvlačenja od 550 do 900 N/mm<sup>2</sup> nalaze primjenu za vozila, cisterne i platforme za eksploataciju nafte i plina. Proizvode se čelici tipa: Mn-Nb-V ili Mn-Nb-Ti-Mo-B.

Kombinacijama poznatih mehanizama očvršnuća – usitnjenjem zrna, martenzitnom transformacijom, precipitacijom, povezano s deformacijom austenita postižu se najviše vrijednosti granice razvlačenja i čvrstoće – **ultračvrsti čelici**. Današnji postupci termomehaničke i mehanotermske obrade jesu:

- ausforming – plastična deformacija na izotermi izaziva pretvorbu austenita u martenzit,
- marforming – deformira se martenzitna struktura između dva popuštanja zakaljenog čelika ili tijekom popuštanja odnosno starenja,
- isoforming – deformiranje se provodi pri izotermi prije i za vrijeme pretvorbe austenita u perlit,
- perlitforming – deformiranje perlita se odvija nakon kontinuirane ili nakon izotermičke pretvorbe iz austenita
- TRIP (Transformation Induced Plasticity) – postupak sličan ausformingu ali za austenitne čelike reguliranog sastava (tzv. TRIP čelici) kod kojih je moguća pretvorba prethodno precipitacijski otvrdnutog austenita u deformacijski martenzit.

Od 1950. do danas najveći porast potrošnje imaju **nehrđajući čelici**, među njima su najzastupljeniji austenitni. Smanjenjem udjela ugljika i nečistoća, kontrolom legiranja da ne dođe do izlučivanja nepoželjnih precipitata, dobivaju se čelici bolje otpornosti točkastoj, napetostnoj ili interkristalnoj koroziji. Posebno se istražuju mogućnosti povišenja korozijske postojanosti u okolini H<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S i to u industriji nafte i plina. Smanjenje

segregacija S, P, C i Mn kao i tretman s Ca i rijetkim zemljama smanjuju opasnost od korozije zbog djelovanja  $H_2$  i  $H_2S$ .

U skupini korozijski i kemijski postojanih čelika sve je veća uporaba visokolegiranih čelika s kromom i sa sniženim %C, tzv. *superferitnih*, koji su bolje hladne oblikovljivosti i jeftiniji od austenitnih Cr-Ni čelika. Udio nečistoća i intersticijskih legirajućih elemenata je vrlo nizak.

*Austenitni čelici sniženog sadržaja ugljika*  $< 0,03\%C$  (Extra Low Carbon – ELC) imaju bolju otpornost interkristalnoj koroziji, zavarljivost i oblikovljivost od klasičnih austenitnih čelika.

Povišenje čvrstoće i otpornosti jamičastom obliku korozije kod austenitnih čelika postiže se dodacima dušika.

Novi *duplex čelici* i čelični odljevci, s mikrostrukturom od oko 50 % austenita i oko 50 % ferita, pokazuju dobru otpornost napetosnoj koroziji, pittingu i morskoj vodi – primjena za off shore platforme, petrokemijsku i procesnu industriju.

Duplex čelici s feritnom strukturom i otocima martenzita odnosno bainita pokazuju uz korozijsku postojanost i dobru hladnu oblikovljivost.

Kod martenzitnih nehrđajućih čelika nastoji se smanjiti sadržaj ugljika (tzv. *meko-martenzitni* čelici) i uz to podesiti vrste i udjele legirajućih elemenata tako, da se zadrži dovoljna čvrstoća, snizi prelazna temperatura žilavosti, povisi korozijska postojanost te poboljša zavarljivost.

*Precipitacijski očvrstnuti* (Precipitation Hardened – PH) niskougljični nehrđajući čelici odlikuju se vrlo visokom čvrstoćom ( $R_{p0,2} > 1000\text{ N/mm}^2$ ) uz dobru korozijsku postojanost.

Kvalitetni **alatni** čelici sve se više proizvode metalurgijom praha (PM-čelici). Ovi su čelici veće homogenosti sastava i strukture, ponajprije u veličini i raspodjeli karbida. Pri jednakoj razini tvrdoće ovi čelici imaju veću žilavost kao i otpornost toplinskom umoru.

Usavršavanje **ljevačkih postupaka** i bolja kontrola procesa lijevanja dovodi do mogućnosti lijevanja složenih oblika uz manji otpad, višu kvalitetu i svojstva odljevaka slična svojstvima otkovaka. U nastojanju da se odupru konkurenciji Al i Mg odljevaka, ljevaonice sivog lijeva pokrenule su inicijativu za razvoj postupaka za lijevanje tankostijenih odljevaka ( $< 2,5$  mm debljine stijenke).

Protugravitacijsko lijevanje rješava problem formiranja oksida i rašireno je za lijevanje Al-legura za automobilsku industriju.

Napredak tehnologija lijevanja velikim dijelom je potaknut razvojem računalnih programa za simulaciju procesa skrućivanja. Komercijalnim programima moguće je pratiti ispunjavanje kalupne šupljine, predvidjeti mikrostrukturu, mikro- i makroporoznost, makrosegregacije, vruće pukotine, deformacije i svojstva odljevka.

S obzirom da ljevački procesi štetno djeluju na okoliš ti se utjecaji nastoje više smanjiti. Jedan od primjera koji u tom smislu obećava je uporaba jezgri od smola na bazi proteina, topivih u vodi.

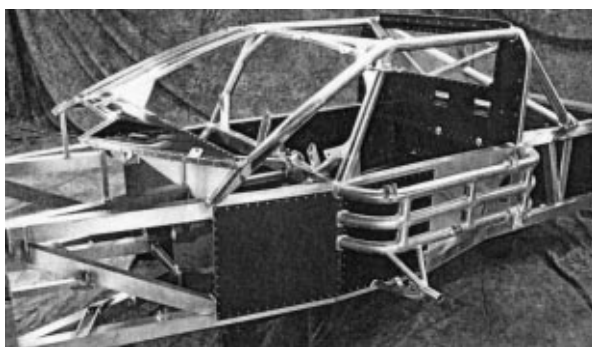
Tlačno injekcijski lijevan postupkom “squeeze casting” i nakon toga **izotermički poboljšan nodularni ljev** – ADI (Austempered Ductile Iron) vrlo uspješno zamjenjuje od-

ljevke čeličnog lijeva za zupčanike, lančanike, koljenaste osovine, a širi se primjena i za druge dinamički i tribološki opterećene strojne dijelove.

### 3.2. Ostali metalni materijali

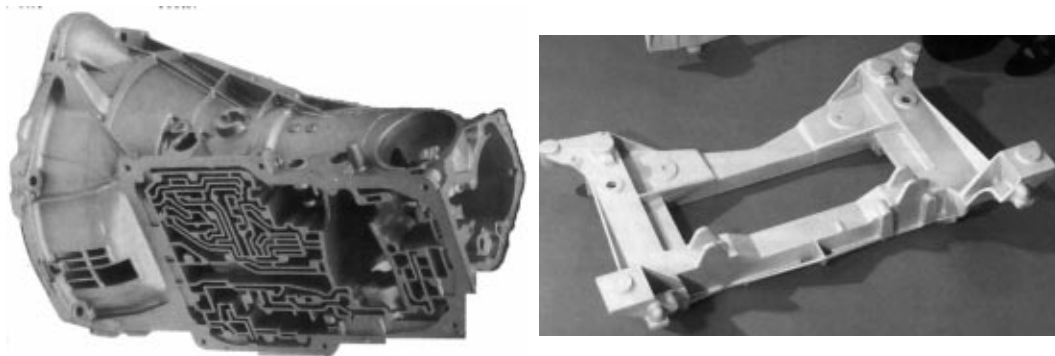
Primjena **aluminija** i njegovih legura širi se u graditeljstvu, proizvodnji vozila i za pakiranje, radi manje gustoće od čelika, dobre korozijske postojanosti, sve boljih mehaničkih i proizvodnih svojstava i dobre recikličnosti.

Od povećane primjene aluminijskih legura u automobilu očekuje se smanjenje mase za oko 40 % što bi omogućilo sniženje emisije CO<sub>2</sub> za oko 20 %. Kod vozila karakteristični dijelovi od Al-legura jesu: nosivi okvir (slika 8), oplata karoserije, blok motora, kućišta mjenjača i diferencijala, lijevani naplaci, itd. Od legura najzastupljenije su toplinski očvrstljive Al-Mg-Si i zavarljiva Al-Zn-Mg, te hladno oblikovani limovi od AlMg i Al-Mg-Mn.



Slika 8. Nosivi okvir automobila od aluminijske legure

Naročito se radi na primjeni novih postupaka tlačnog i preciznog lijevanja te postupka oblikovanja injekcijskim prešanjem metala (Metal Injection Moulding – MIM) ili istiskivanjem praha u tjestastom stanju (“semi-solid”) – npr. **Thixomoulding®** postupak. Ovi posljednji postupci su naročito prikladni i prilagođeni za oblikovanje metala nižeg tališta – Mg, Al i Zn-legure, vrlo složenih oblika (slika 9) tankih stijenki s velikom točnošću dimenzija i uz neznatan otpad materijala.



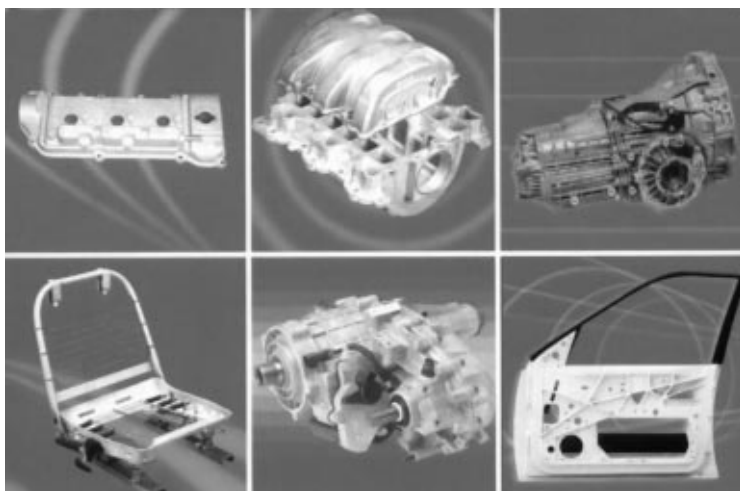
Slika 9. Neki lijevani dijelovi složenog oblika od Al-legura



Za potrebe zrakoplovne industrije posebno se intenzivno istražuju **Al-Li legure**. Al-Cu-Li i Al-Cu-Li-Mg konkuriraju najčvršćim legurama Al-Zn-Mg-Cu, s time da im je manja gustoća i veći modul elastičnosti. Vrlo su obećavajuće legure Al-Mg-Li. Daljnja poboljšanja svojstava postižu se disperzijskim očvršnućem česticama  $TiB_2$  ili  $ZrO_2$  u volumenskom udjelu preko 8 %.

Radi problema pri lijevanju, legure se pripremaju vrlo brzim ohlađivanjem i metalurgijom praha, a konačan oblik dobivaju ekstruzijom ili kovanjem. Potrebna svojstva postižu se završnim toplinskim obradama homogenizacijskog žarenja i umjetnog dozrijevanja.

Suvremeni postupci lijevanja i oblikovanja na gotovo konačan oblik proširuju područja primjene **Mg-legura** za dijelove vozila (volan, naslon sjedala i dr.), motocikla, bicikla, tankostijenih kućišta kamera, mobitela, prijenosnih računala i sl., zamjenjujući polimerne materijale, Al-legure i čelike (slika 10). Uz malu masu Mg-legure pružaju i druge prednosti: dobru livljivost, visoku duktilnost, veću žilavost.



Slika 10. Neki primjeri primjene Mg-legura

Za rad pri visokim temperaturama **Ni i Ni-Cr superlegure** se očvršćavaju jednoličnom disperzijom vrlo sitnih čestica oksida ( $ThO_2$ ) u matrici, postupcima metalurgije praha.

Usmjerenom kristalizacijom postiže se veća žilavost i trajnost lopatica turbina od Ni-superlegura. Rastom zrna u jednom smjeru  $\langle 001 \rangle$  snižen je modul elastičnosti, a time se smanjuju toplinska naprezanja. Daljnji razvoj usmjerene kristalizacije rezultirao je postupcima dobivanja monokristala bolje čvrstoće i višeg tališta.

Radi visoke sklonosti k upijanju kisika i dušika pri visokim temperaturama **Ti-legure** se zaštićuju fizikalnim nanošenjem (snopom elektrona) iz parne faze submikrometerski tankih slojeva aluminija i  $SiO_2$  koji pri visokim temperaturama reagiraju s titanom čime nastaju toplinski postojani spojevi silicida i aluminida.

Istražuju se legure i postupci oblikovanja praha **toplinski visokopostojanih metala** Rh, Nb, Ta, Mo i W. Vanadijeva legura V-4Cr-4Ti obećava kao konstrukcijski materijal za dijelove fuzijskog reaktora, umjesto 12% Cr feritno/martenzitnog i Cr-Ni austenitnog čelika.

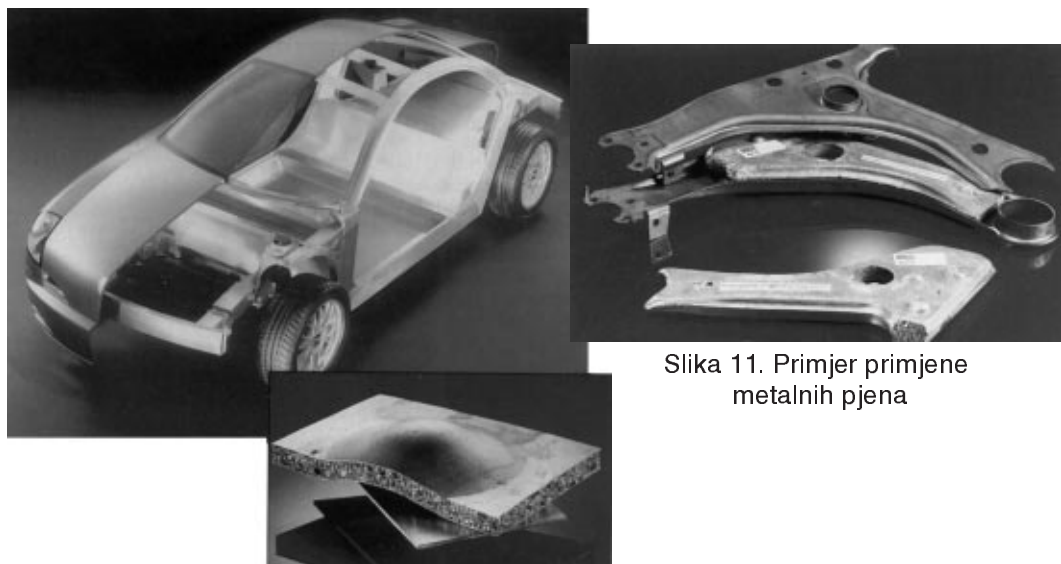
**Metalne pjene** sa ćelijastom strukturom imaju visoku poroznost (40...90% vol.), nisku specifičnu masu, visoku krutost, dobro prigušenje mehaničkih vibracija i zvuka, neregornost, toplinska izolacijska svojstva i dr.

Tipični postupci dobivanja pjena jesu: lijevanje, prešanje i ekstruzija praha, taloženje metala.

Proces se sastoji od miješanja pjenastog agensa i praha, zatim oblikovanja u poluproizvode prešanjem ili ekstruzijom i na kraju ugrijavanja blizu tališta metala čime se raspada pjenasti agens i oslobađa vodik koji ekspandira i stvara poroznu strukturu. Ekspandiranje u kalupu omogućuje dobivanje vrlo složenih oblika.

Metalne pjene su naročito prikladne za izradu sendvič konstrukcija vozila (slika 11), letjelica i građevinskih elemenata, filtera, izmjenjivača topline.

Razvoj je započeo s aluminijem i njegovim legurama (naročito siluminom), a širi se na cink, olovo, broncu, čelik, nikal (baterije), titan, zlato i srebro (nakit).



Slika 11. Primjer primjene metalnih pjena

## 4. MATERIJALI I DIJELOVI DOBIVENI METALURGIJOM PRAHA

U današnjem "dobu materijala" tražene karakteristike tehničkih sustava ostvaruju se sintezom sastava i mikrostrukture materijala na temelju željenih svojstava. Metalurgija praha (Powder Metallurgy – PM) pruža velike mogućnosti za ostvarenje takvog pristupa proizvodnji materijala i dijelova. Metalurgija praha danas obuhvaća ne samo proizvodnju metala u obliku praha nego i nemetalnih prahova, te oblikovanje dijelova iz takvih prahova postupkom sinteriranja, odnosno srašćivanja.

Godišnja proizvodnja prahova u svijetu je preko 800 000 t od toga polovica u SAD, a promet s prahovima i PM izradcima u SAD iznosi oko 2 milijarde \$ godišnje.

## 4.1. Klasični PM postupci

Nagliji razvoj PM počeo je proizvodnjom i korištenjem "tvrdih metala", a posljednjih godina PM prolazi kroz razdoblje skokovitog napretka.

Npr. **brzo skrućivanje (Rapid Solidification)** pruža nove mogućnosti proširenja legiranja i pročišćavanja mikrostrukture, dobivanje prije nedostižnih kompozita, amorfni i kristalnih struktura.

**Mehaničko legiranje (Mechanical Alloying)** omogućava dobivanje disperzijski očvrstivih legura (ODS – "oxide-dispersion-strengthened" metalni kompoziti) za primjenu na povišenim temperaturama.

Postoji velik broj materijala i dijelova za koje postoje razlozi da se proizvedu upravo PM postupcima. Najvažniji PM materijali i proizvodi jesu:

1. *Vatrostalni metali* (W, Mo, Ta, Nb, V i slični) visokog tališta vrlo se teško oblikuju lijevanjem, a uz to su često i vrlo krhki u odljevenom stanju.
2. *Sinterirani kompozitni materijali* se sastoje od dva ili više metala, koji su netopivi jedan u drugome, ili od metala pomiješanih s nemetalnim česticama kao što su npr. oksidi ili neki drugi vatrostalni materijali. U ovu skupinu ulaze:
  - a) elektrokontaktni materijali kao što su Cu/W, ili Ag/Cd oksidi i magneti;
  - b) tvrdi metali, koji se rabe za rezne alate ili pak dijelove izložene trošenju – npr. matrice za provlačenje žice, ili alati za toplo kovanje. WC vezan s Co bio je prvi iz ove grupe materijala, i još uvijek zauzima najveći udio na tržištu, no i drugi karbidi, a u posljednje vrijeme i nitridi i boridi, se koriste u sve većim količinama. Također, istražuju se mogućnosti zamjene relativno rijetkog i skupog Co. Tu su uključeni: Ni, Ni-Co, Ni-Cr, te na Ni – superlegure i kompleksno legirani čelici;
  - c) frikcijski materijali, za izradu dijelova spojki i kočnica, u kojima su abrazivni i drugi nemetalni materijali uključeni u bakarnu, ili neku drugu, metalnu matricu;
  - d) dijamantni rezni alati, posebice brusne ploče u kojima su sitne dijamantne čestice jednoliko dispergirane u metalnoj matrici;
  - e) posljednjih godina u uporabu ulaze razni kovani dijelovi, koji sadrže fino dispergirane nemetalne faze (ODS – materijali).
3. *Porozni materijali* ostvaruju sinteriranjem poroznost prilagođenu uvjetima primjene. Glavni proizvodi iz ove grupe su filteri, membrane i ležajevi koji zadržavaju ulje, tzv. samopodmazujući ležajevi. Ovi posljednji, predstavljaju veliki dio proizvodnje dijelova PM tehnologijom. Metalni filteri proizvode se od raznih materijala, uključujući bakar, nikal, broncu, nehrđajuće čelike.
4. *Neporozni ležajevi*

Za visoka opterećenja rabe se ležajevi od Cu-Pb ili Cu-Pb-Sn (olovna bronca) na čeličnoj podlozi. Uz ekonomske prednosti u usporedbi sa lijevanjem legura dobiva se superiorna mikrostruktura, uz ostala bolja svojstva.
5. *Konstruktivski dijelovi*

Po svim procjenama, ovo je daleko najveća grupa, većinu koje pak čine dijelovi na bazi željeza, no proizvode se i značajne količine dijelova od Cu i Al legura, te rjeđe od Be ili Ti.

Često je njihova prednost pred otkivcima u točnosti dimenzija, no u većini slučajeva PM proces je jeftiniji od drugih. Danas se PM postupcima postižu jednaka ili bolja svojstva od tradicionalnih postupaka oblikovanja metala.

Zbog širokog intervala skrućivanja **Cu i Sn legura** vrlo je teško, prilikom lijevanja nepropusnih dijelova pumpi i ostale hidrauličke opreme, izbjeći visok udio odmetka uslijed poroznosti. Kod istih dijelova oblikovanih PM postupcima, javlja se uobičajena poroznost od 95 ili 99 % od teorijske gustoće.

Također, raste značaj **titanovih legura**, proizvedenih PM tehnologijom, uz primjenu hladnog i vrućeg izostatskog prešanja, kao najcijenjenijih dodatnih postupaka denzifikacije (zgušnjavanja). TiAl6V4 legura, proizvedena ili mješanjem elementarnih prahova, ili pak u obliku predlegiranog praha, rabi se za proizvodnju ventila i kuglica ventila, za proizvodnju opreme za kemijsku industriju, za kirurške instrumente i implantate, za dijelove letjelica, oplata i stabilizatore na raznim projektilima, za aksijalne rotore i lopatice kompresora, te u automobilskoj industriji za razne dijelove odnosno njihove prototipove.

#### 6. Specijalne visokokvalitetne legure

Razvojem tehnika atomizacije omogućeno je dobivanje čistih, visoko-legiranih metalnih prahova, kao što su primjerice prahovi za **brzorezne čelike** ili oni za kompleksne **precipitacijski očvrstljive superlegure na bazi Ni i/ili Co**. Spomenuti se prahovi izostatski prešaju u vakuumiranim metalnim cilindrima, a zatim se, i dalje podvrgavaju toplom kovanju ili ekstrudiranju, čime se dobiva odgovarajuća gustoća i oblik poluproizvoda. Time se ostvaruju sljedeće prednosti, prema klasičnim postupcima lijevanja ili kovanja:

- mnogo jednoličniji raspored kemijskih elemenata (nema segregacija);
  - odsutnost grešaka u ingotu;
  - finu i jednoliku distribuciju sekundarne faze, karbida ili drugih očvršćavajućih precipitata.
- Ovo posljednje proizlazi iz činjenice da se svaka čestica praha dobiva naglim ohlađivanjem iz tekućeg stanja.



Čelični PM dijelovi u automobilu

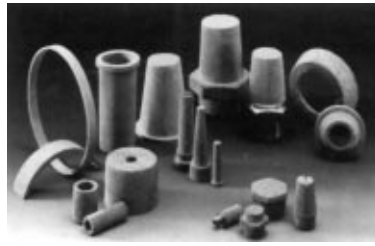
Klipnjača



Ekstrudirane Al-legure visoke čvrstoće i otpornosti trošenju



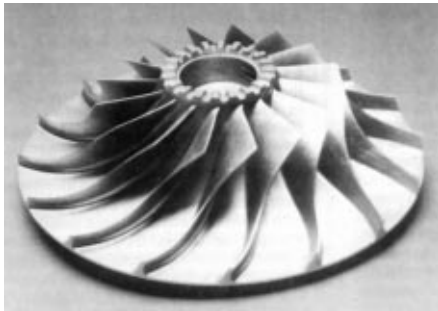
Dijelovi za kočioni sistem



Filteri od porozne bronce



Dijelovi satova od tvrdog metala pre-  
vučeni TiN



Propeler od  
Al-legure  
za turbinu  
aviona

Slika 12. Primjeri dijelova oblikovanih iz praha

## 4.2. Suvremeni “near-net-shape” postupci

“Near-net-shape” PM tehnologije, tj. izrada na približno konačan oblik, mogu se svrstati u tri kategorije:

- Konsolidacijske (vruće izostatsko prešanje – HIP, injekcijsko prešanje metala – MIM, oblikovanje metala u tjestastom stanju (semi-solid), hladno/vruće izostatsko prešanje – CHIP/HIP, kovanje praha;
- Raspršivanjem (plasma spraying) i oblikovanje raspršivanjem (spray forming);
- Oblikovanje nadogradnjom – brza izrada prototipova (Rapid Prototyping) i i brza proizvodnja dijelova (Rapid Manufacturing – npr. laserskim sinteriranjem).

Postupci postizanja **pune gustoće** uključuju: kovanje praha (Powder Forging – PF), injekcijsko prešanje metala (Metal Injection Molding-MIM), vruće izostatičko prešanje (Hot Isostatic Pressing-HIP), sabijanje valjanjem (Roll Compaction), vruće prešanje i ekstruziju.

Kod kovanja praha predoblik je dobiven primjenom konvencionalnih PM tehnika i tada je vruće formiran u zatvorenim ukovnjima radi postizanja dovoljne deformacije materijala koja eliminira gotovo svu poroznost. Zbog visokih troškova u razvijanju predoblika, održavanju kovačkih alata te automatizacije proizvodnih sustava PF postupaka, oni su ograničeni u komercijalnim slučajevima na velike količine proizvodnje (npr. za automobilsku industriju).

Postupak PF je uspješan za poboljšanje mehaničkih svojstava PF čelika u usporedbi s kovanim čelicima. Potencijalno je primjenjiv za sve materijale koji se toplo kuju. Aktualna primjena je ograničena na niskolegirane čelike.

Injekcijsko prešanje metala (MIM) sjedinjuje strukturne prednosti metalnih materijala sa složenošću oblika koji se postiže injekcijskim prešanjem polimera. Mješavina praha i veziva koja se ubrizgava u kalup mora biti homogena. Prahovi za MIM su sferičnog oblika i mnogo sitniji od onih za konvencionalno sabijanje u hladnom ukovnju (MIM prašak: 10...20  $\mu\text{m}$ ; konvencionalni prahovi: 50...150  $\mu\text{m}$ ).

Kad je izradak izbačen iz kalupa, vezivni materijal se uklanja ili otapanjem i ekstrakcijom ili/i toplinskim procesom a zatim se otpresak sinterira. Uslijed velike količine veziva u početnom materijalu (do 40 % volumena), MIM otpresak je podvrgnut velikom smanjenju volumena (čak do 20 % linearnog skupljanja) tijekom sinteriranja. Dimenzijske tolerancije stoga nisu tako dobre kao kod konvencionalnih postupaka sabijanja u ukovnju.

Opće karakteristike MIM-a jesu:

- ograničen broj materijala koji se može prešati -niskolegirani i nehrđajući čelici, legure za meke magnete, mjedi, bronce, WC, čisti Ni, legure za elektrotehniku (Invar i Kovar) te W-Cu kompoziti;
- postupak je ograničen na relativno male proizvode vrlo složenog oblika za srednje do velike količine;
- skuplji je od konvencionalnih postupaka
- problem je izbor vezivnog sredstva

U tablici 2 uspoređeni su konkurentni postupci preciznog lijeva i MIM-a.

Tablica 2: Usporedba mogućnosti oblikovanja između MIM i preciznog lijeva /5/

| Karakteristika                           | Precizni lijev | MIM           |
|------------------------------------------|----------------|---------------|
| Minimalni promjer rupe, mm               | 2              | 0,4           |
| Maksimalna dubina slijepe rupe, mm       | 2              | 20            |
| Minimalna debljina stijenke, mm          | 2              | <1            |
| Maksimalna debljina stijenke, mm         | neograničena   | 5             |
| Tolerancija kod dimenzije 14 mm          | $\pm 0,2$ mm   | $\pm 0,06$ mm |
| Hrapavost površine $R_a$ , $\mu\text{m}$ | 5              | 4             |

Vruće izostatičko prešanje (HIP) ima najmanje ograničenja na geometrijski oblik izratka. Unatoč tome, uslijed vrlo niske proizvodnosti, skupe opreme i jedinstvenih zahtjeva na obradu, HIP postupak je usmjeren na skupe materijale kao što su alatni čelici, superlegure, titan itd. Postupak zahtjeva vrlo čiste prahove (uglavnom sfernog oblika). Smatra se

near-net-shape postupkom, jer ostvaruje vrlo velike uštede na troškovima obrade i samom materijalu. Izvanredna je kvaliteta površine dijelova.

Postupak HIP-ovanja odvija se pri visokim tlakovima (do 200 MPa) i temperaturama (do 2000 °C) u posebno izgrađenim autoklavima. HIP postupak difuzijski veže površine mikropukotina i praznina te densifikacijom uklanja poroznost čime su znatno poboljšana mehanička svojstva.

HIP-ovanjem proizvedeni rezni alati i alati za štancanje posjeduju visoku žilavost, otpornost pritiscima i veliku točnost održavanja dimenzija što je posljedica ponajprije vrlo fine i jednolike strukture.

Druga važna primjena HIP-a je u cilju eliminacije poroznosti i drugih grešaka kod gotovih odljevaka za primjenu u uvjetima visokih mehaničkih opterećenja, čime se postižu svojstva kao kod otkovaka (slika 13).



Slika 13. Vruće izostatski prešani odljevci

U tablici 3 su uspoređeni postupci prerade praha prema nekoliko proizvodnih karakteristika.

Tablica 3: Primjenjivost postupaka prerade praha /6/

| Karakteristika                              | Konvencionalno sabijanje u kalup | MIM              | HIP                   | PF                   |
|---------------------------------------------|----------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|
| Količina proizvodnje (ocjena proizvodnosti) | > 5000<br>(A)                    | > 500<br>(C)     | 1...1000<br>(E)       | >10 000<br>(A)       |
| Složenost oblika (ocjena)                   | C                                | A                | B                     | C                    |
| Masa –veličina, kg (ocjena)                 | < 2,3<br>(C)                     | < 0,12<br>(D)    | 0,23...2250<br>(A)    | < 0,23<br>(C)        |
| Dimenzijske tolerancije (ocjena)            | ± 0,025<br>(A)                   | ± 0,075<br>(C)   | ± 0,635<br>(E)        | ± 0,038<br>(B)       |
| Gustoća (ocjena)                            | D                                | B                | A                     | A                    |
| Mehanička svojstva                          | ~80...90% od kovanih             | 90...95% kovanih | veća nego kod kovanih | ista kao kod kovanih |
| Troškovi, \$/kg (ocjena)                    | 1,1...11<br>(A)                  | 2,2...22<br>(C)  | > 220<br>(E)          | 2,2...11<br>(B)      |

Ocjene: A – izvrsno, B – vrlo dobro, C – dobro, D – dovoljno, E – loše;  
Troškovi: A – najniži; E – najviši

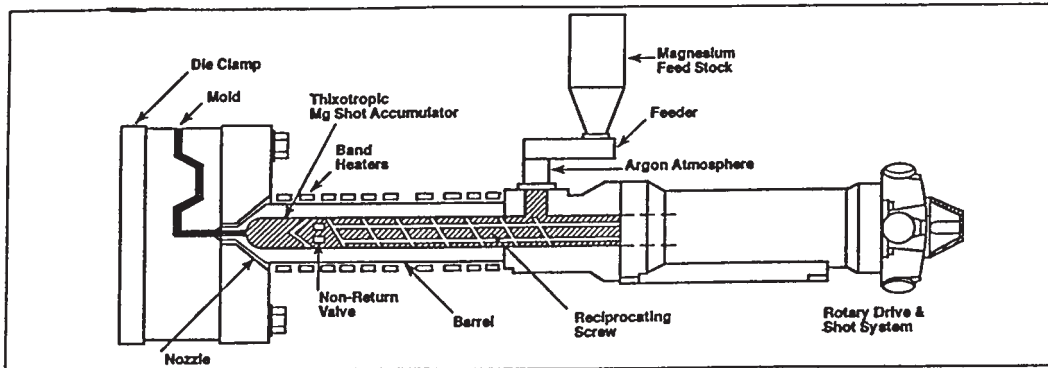
Jedan od potencijalno vrlo zanimljivih postupaka za izradu dijelova u jednoj operaciji je proces **laserskog taloženja (vezanja)** metalnih prahova sloj po sloj – Directed Light Fabrication System. Metalne čestice se injektiraju u fokus laserskog snopa čija je putanja računalno vođena u po tri osi. Putanja je određena geometrijom trodimenzionalnog modela izratka dobivenog oblikovanjem pomoću CAD sustava.

Od nekoliko postupaka oblikovanja u **polučvrstom stanju (semi-solid)** najpoznatiji je – **Thixomolding®** Radi se o istiskivanju praha metala u kalup u tjestastom, poluskrućenom stanju, što je slično injekcijskom prešanju polimera (slika 14). Postupak je najprije ispitan i uveden za Mg-legure, a mogu se oblikovati Al i Zn legure.

Prednosti ovog postupka jesu:

- povećana točnost i iskoristivost materijala u odnosu na tlačno i precizno lijevanje
- izostanak završnih operacija obrade
- oblikovanje vrlo složenih geometrija i tankih stijenki (< 0,5 mm).
- nema poroznosti
- manje su štetni utjecaji na okoliš u odnosu na klasično lijevanje

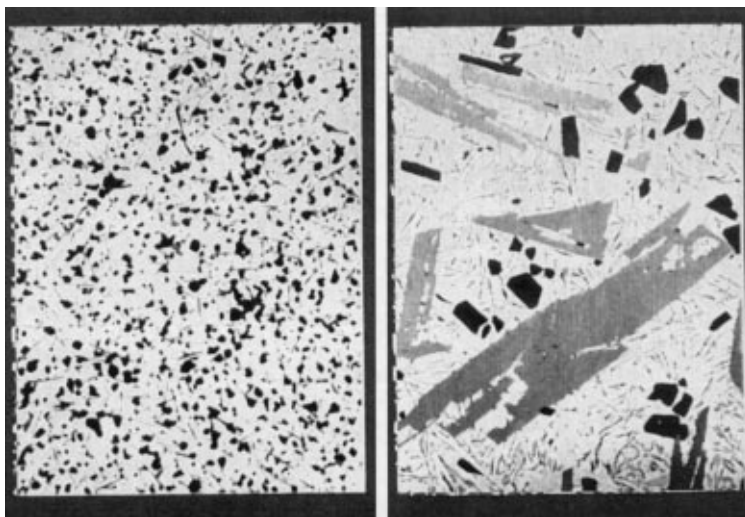




Slika 14. Shematski prikaz stroja za oblikovanje u polučvrstom stanju – Thixomoulding® postupak /7/

**Oblikovanje raspršivanjem (Spray Forming)** ili postupak *dinamičkog kompaktiranja kapljica (LDC – Liquid Dynamic Compaction)* rabi se za dobivanje ultrasitnih prahova iz mlaza kapljica (spray), za pripremu ultrazbrzo gašenih metala (amorfni metali), za oblikovanje poluproizvoda i izradaka realnih oblika i dimenzija, ili za nanošenje prevlaka skeniranjem površine podloge mlazom kapljica.

Mikrostruktura dijelova oblikovanih raspršivanjem čestica karakterizirana je jednoličnom raspodjelom sitno dispergiranih konstituenata u odnosu na lijevano stanje (slika 15).



a

b

Slika 15. Usporedba mikrostruktura legure AlSi20Fe5 oblikovane raspršivanjem čestica (a) i lijevanjem (b)

Visoki troškovi LDC postupaka ograničuju za sada širu primjenu. Danas se tim postupkom proizvodi oko 1500 t Al-legura, oko 3000 t Cu-legura i oko 5000 t čelika i superlegura u manjim poluindustrijskim postrojenjima.

Posebno obećavajuće PM tehnologije odnose se na oblikovanje **nanostrukturiranih** materijala iz prahova čija su zrnca promjera manjih od 1  $\mu\text{m}$ . Trenutne primjene ve-

zane su uz magnetne materijale, katalizatore, senzore i aktuatorne, integrirane krugove, slojeve za toplinske zaštitne barijere.

Tržište je trenutno vrijedno oko 40 milijuna \$ s očekivanim porastom na 140 milijuna \$ u 2001. godini.

## 5. METALNA STAKLA

Amorfne metalne strukture su karakterizirane metalnom vezom, s velikom električnom vodljivošću, optičkom reflektivnošću, visokom čvrstoćom, tvrdoćom i lomnom žilavošću.

Metalna stakla se dobivaju ultrabrzim gašenjem ( $10^4$  do  $10^6$  K/s) rastaljenih čestica od niza metala, grupiranih u tri skupine:

1. metal-metaloid legure: Au, Fe, Ni, Co, Pd i B, C, Si, P, Al, N (oko 10...30%)
2. rijetki prelazni metali: Zr, Nb, Ta, i Fe, Co, Ni, Cu, Pd (oko 30...60%).
3. legure metala iz grupe IIa: Mg, Ca, Be i dr.: Mg-Zn, Sc-Zr, Be-Ti, Ca-Al

Anizotropna struktura omogućuje lako magnetiziranje u određenom smjeru i optimalna meko-magnetna svojstva.

Metalna stakla su karakterizirana s ekstremno niskom koercitivnošću. Gubici kod amorfne legure (92 % Fe, 5 % Si, 2 % B) iznose 1/3 do 1/5 gubitaka od gubitaka kod klasičnog silicijevog čelika, pa stoga zamjenjuju ove legure za jezgre transformatora i druge elektrotehničke elemente.

Drugi tip kovanog sinteriranog materijala od kojeg se dosta očekuje temelji se na materijalima u obliku čestica (praha) ili nasjeckane trake skrućenih tako velikom brzinom da se pojavljuje metastabilna neravnotežna mikrostruktura, koja može biti mikrokristalna ili amorfna. Proces je primjenjiv samo na određene metale i legure, a važna mu je karakteristika, da legirni elementi mogu ostati u čvrstoj otopini, u znatno većim udjelima od ravnotežnih. Ako se zgušnjavanje i mehanička obrada provode na dovoljno niskim temperaturama, da ne dođe do razaranja neravnotežne mikrostrukture, postižu se značajno poboljšana mehanička svojstva.

U fazi razvoja je dobivanje Al, Ti i Mg – legura brzim skrućivanjem (RS), a takvi bi dijelovi trebali svoju primjenu naći ponajprije u zrakoplovnoj i svemirskoj industriji, smanjujući težinu letjelica.

Razlozi za primjenu metalurgije praha u razvoju legura titana i aluminija su u osnovi sasvim različiti; kod **aluminija** PM tehnologija omogućuje razvoj novih ili značajno proširenje već postojećih obitelji legura. To je posljedica činjenice da se u aluminiju samo osam ili devet elemenata otapaju više od 1 %, pa bi primjenom klasične metalurgije izbor legirajućih elemenata bio ograničen na praktički samo četiri elementa: Mg, Si, Cu i Zn.

Za ilustraciju, navedimo primjer **litija** koji kao dodatak aluminiju, može smanjiti gustoću legure za 15 % uz istodobni porast modula elastičnosti za oko 10 %, što vodi povećanju specifičnog modula elastičnosti za oko 30 %. Rezultat toga, je smanjenje težine dijelova za 10 do 15 %, što je naročito važno u primjeni za dijelove letjelica.

Kod **titana** postoji više od 50 elemenata koji se u njemu otapaju više od 1 %, tako da je kod njega naglasak na uštedama koje omogućuje PM tehnologija.

## 6. POLIMERNI MATERIJALI

Od preko 10 000 komercijalnih tipova polimernih materijala sve se veći broj upotrebljava u strojarstvu i tehnici općenito. Radi ekonomičnosti i zahtjeva recikličnosti, broj različitih temeljnih vrsta nastoji se smanjiti. Prednosti u primjeni ove skupine materijala jesu: mala gustoća, korozijska i kemijska postojanost, laka oblikovljivost, dobra klizna svojstva i druga specifična svojstva. Radi navedenih svojstava zamjenjuju metale, naročito Al, Cu i Mg legure i nehrđajuće čelike.

Masovni polimeri čine 80 % proizvodnje – u 1997. to je oko 110 milijuna tona, a stoje se od samo četiri vrste **plastomera**: poli(etilen) – PE, polipropilen – PP, polistiren – PS i poli(vinil-klorid) – PVC, a njihova su se svojstva drastično promjenila (ponajprije PP) tako da se često primjenjuju i za konstrukcijske dijelove.

Sljedeća skupina su inženjerski ili **konstrukcijski polimerni materijali** s boljim mehaničkim i drugim tehničkim svojstvima, ali i s oko pet puta višom cijenom od običnih polimera. Među najznačajnije konstrukcijske plastomere ubrajaju se:

poliamid – PA, polikarbonat – PC, poliacetal – POM, poli(metil metakrilat) – PMMA, stiren/akrilonitril kopolimer – SAN, stiren/akrilonitril/polibutilen – ABS, fluoro polimeri – PTFE (“Teflon”), poli(etilen tereftalat) i poli(butilen tereftalat) – PET i PBT te polifenileneter – PPE<sub>mod</sub> i neke polimerne smjese.

Najšire polje primjene u tehnici zauzimaju PA, PC i ABS.

Raste proizvodnja **polimernih smjesa tzv. blendova** koje donose nove kombinacije svojstava – viša žilavost, postojanost oblika u toplini, otpornost stvaranju napetosnih pukotina i bolja preradljivost. Neke poznate smjese jesu: PC + PBT – izrada automobilskih odbojnika; PC + ABS (akril-butadien-stiren) – potpuno prevladava za izradu kućišta u bijeloj tehnici i elektronici, PA + PP ili PA (semikristalni) + PPO (polifenilenoksid), PPE + S/B (stiren/butadien) – dijelovi visoke žilavosti, dimenzijske i toplinske stabilnosti.



Kombinacijama plastomera i elastomera dobivaju se nova svojstva za specifične primjene – npr. elastoplastomerni poliuretani za skijaške Carving cipele (slika 16).

Slika 16. Carving skijaške cipele od elastoplastomernog poliuretana /8/

Najvažniji duromeri su: alkidne, fenolne, amino i epoksidne smole, nezasićeni poliesteri i poliuretani.

Velike su mogućnosti modificiranja **duromera** punilima, ojačalima i u kombinacijama s plastomerima i elastomerima. Poliesterske i epoksidne smole najčešće su matrice polimernih kompozita.

Proizvodnja konstrukcijskih polimernih materijala, smjesa i polimera posebnih svojstava iznosila je u 1997. godini oko 12,6 milijuna tona.

**Polimerni materijali posebnih svojstava** odlikuju se visokom čvrstoćom, krutošću, i žilavošću, naročito pri dugotrajnom opterećenju pri povišenim temperaturama. Osim tih svojstava od njih se očekuje i visoka kemijska postojanost, mala dielektrična konstanta, niska gorivost i sl. Budući da je trajna temperatura uporabe osnovno ograničenje u primjeni polimernih konstrukcijskih materijala, istražuju se nove plastomerne vrste, koje imaju *višu temperaturnu postojanost* oblika od duromera. To su ponajprije sljedeće vrste:

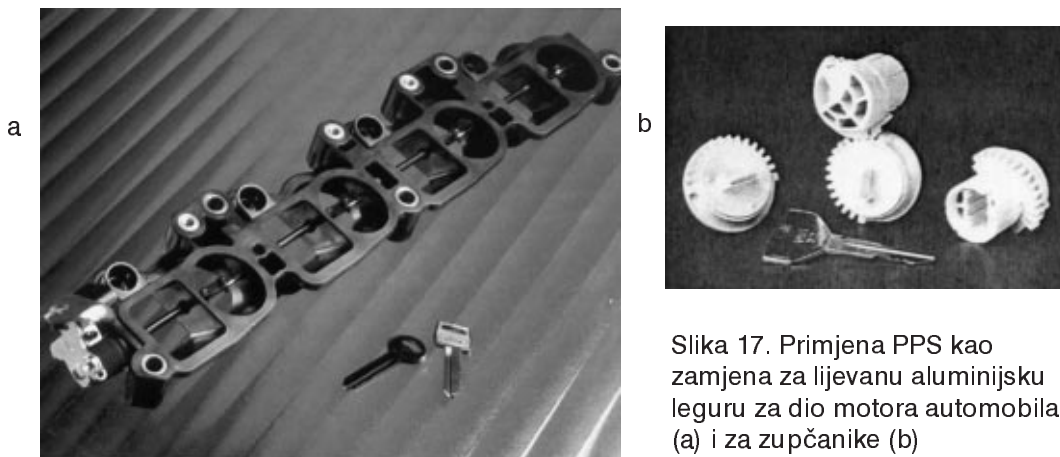
a) Poliaromatski polimeri:

- poli(fenilenoksid) – PPS vrlo dobre toplinske stabilnosti i izvrsne kemijske postojanosti. Temperatura omekšavanja po Vicat-u iznosi 315 °C a trajna uporaba je moguća i do 260 °C. Primjenjuje se za prevlake na staklu i metalima, dijelove ventila, pumpi, kućišta ležaja i sl. (slika 17).
- aromatski polieter sulfon (PES) amorfne strukture – žilav i krut pri različitim temperaturama, talište je preko 520 °C.
- aromatski poliesteri.
- aromatski poliamidi (aramidi) – najpoznatiji među njima je poznat pod komercijalnim nazivom “Kevlar” i služi za izradu visokočvrstih i visokokrutih vlakana.
- polieter(eterketon) – PEEK ima visoku čvrstoću i žilavost a može se primjeniti do 250 °C. PEEK kompoziti s ugljičnim vlaknima dostižu izuzetno visoku čvrstoću (do 2200 N/mm<sup>2</sup>) i modul elastičnosti (do 140 kN/mm<sup>2</sup>).
- Poli(arilketon) – PAEK (> 240 °C), ojačan ugljičnim i staklenim vlaknima, dobrih kliznih svojstava i dobre otpornosti trošenju).

b) Poliheterociklički polimeri:

- poliimidi – PI imaju vrlo dobru kemijsku postojanost i otpornost plamenu te dobra električna svojstva, a do 315 °C su vrlo postojani. Primjenjuju se kao matrice kompozita, za dielektrike u elektronici i kao slojevi na metalima.
- poli(benzimidazol) – PBI (najbolja otpornost zračenju i dobra klizna svojstva, primjenjuje se pri > 420 °C, a kratkotrajno i iznad 760 °C /9/).

c) Silikonski elastomeri veoma su stabilni na povišenim temperaturama. Fluorirani elastomeri razvijeni su za dugotrajno opterećenje pri visokim temperaturama i korozivskoj okolini.



Slika 17. Primjena PPS kao zamjena za lijevanu aluminijsku leguru za dio motora automobila (a) i za zupčanike (b)

**Tekući kristalni polimeri (TKP)** na bazi aromatskih kopoliestera s visoko uređenom strukturom u tekućem i čvrstom stanju, intenzivno se razvijaju i nalaze široku primjenu u elektronici (npr. nosači SIMM memorijskih modula), optoelektronici (npr. dijelovi fotokopirnih aparata), medicini (zamjena za nehrđajući čelik za kirurške instrumente i za dijelove sterilizatora), te u ostalim uređajima za spremanje magnetnih, foto, termo i drugih informacija. Komercijalno je proizvedeno niz vrsta vlakana od TKP. Osnovna svojstva TKP jesu: izvanredna toplinska stabilnost, vrlo visoka čvrstoća ( $125 \dots 255 \text{ N/mm}^2$ ) i krutost ( $E = 10 \dots 24 \text{ kN/mm}^2$ ), visoka dimenzijska stabilnost povišenjem temperature ( $< 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mala upojnost vode, male sklonosti gorenju, mali pad žilavosti sniženjem temperature do  $-270 \text{ }^\circ\text{C}$ , izvanredna svojstva preradljivosti, i dr.

Za dijelove koji moraju odvesti statički elektricitet, za elektroničke komponente, zanimljiva je pojava **elektrovodljivih polimera**.

*Elektrovodljivi* polimeri – poliacetilen ili poli(fenilen-vinilen) imaju pri sobnoj temperaturi veću električnu vodljivost od bakra, a baterije na osnovi polianilina omogućuju mnogo ciklusa punjenja i pražnjenja pri konstantnom naponu od 3V. Vodljivi polimeri s elektrokromnim ili termokromnim svojstvima služe za izradu zaslona, "inteligentnih prozora" i solarnih ćelija jer propuštaju struju ili toplinu u jednom ili drugom smjeru, već prema željenoj funkciji.

Neki elektrovodljivi polimeri pokazuju fluorescentna ili piezoelektrična svojstva, ovisno o konformaciji lanaca molekula, pa kao takvi ulaze među "pametne" materijale.

Posebno zanimljivo područje je istraživanje novih vrsta **nanokompozita**. Dodaci anorganskih punila (oksida) *nanodimenzija* ( $< 100 \text{ nm}$ ) u polimere izazivaju sasvim nove efekte u strukturi.

Istraživanja u tom smjeru trebala bi rezultirati novim vrstama hibridnih kompozita, tzv. "keramera" ili "polikerama". Od njih se očekuju posebna mehanička, optička, električna i elektrokemijska svojstva.

Neki primjeri za to su: dodacima posebnih vrsta glina (bentonita) raspršenih u slojevima u polimernu matricu dobiva se nepropusnost za vodu i kisik; ili dodacima nanočestica  $\text{SiO}_2$  u automobilsku gumu, umjesto čađe, postiže se manji faktor trenja i bolja recikličnost gume.

Značajni istraživački naponi usmjereni su na razvoj **biorazgradljivih polimera** (prirodno uništivih) – npr. na osnovi ili s dodacima škroba, celuloze, lignina, proteina, ili na reciklične vrste polimera.

Neki od novijih **postupaka za oblikovanje** polimernih izradaka i kompozita jesu:

- ♦ RIM (Reaction Injection Moulding) – reakcijsko injekcijsko prešanje; posebno za poliuretane
- ♦ RRIM (Reinforced RIM) – reakcijsko injekcijsko prešanje s ojačavanjem – punila i kratka mljevena staklena vlakna se mješaju sa sirovinom;
- ♦ SRIM (Structural RIM) – “strukturni” RIM – predoblikovana ojačana struktura stavlja se u zatvoreni kalup s visokoreaktivnim materijalom. Dobiva se modul elastičnosti (krutost) kao u čelika.

## 7. TEHNIČKA KERAMIKA

Ova skupina zauzima posebno mjesto u istraživanjima novih materijala, zbog potencijalno širokog polja buduće primjene.

Tehnička keramika prema primjeni se dijeli na konstrukcijsku i funkcionalnu, a od nje se formiraju puni presjeci ili nanose slojevi.

Radi se o nemetalnim materijalima proizvedenim u obliku finog praha pomiješanog s vezivom, koji se zatim oblikuju različitim postupcima prešanja ili lijevanja u predoblik i konačno sinteriraju pri visokim temperaturama (reakcijski-RB, uz vruće prešanje-HP ili vruće izostatsko prešanje-HIP).

Na temelju sastava razlikujemo dvije osnovne skupine tehničke keramike:

1. **oksidna** – tipični predstavnici:  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2TiO_5$
2. **neoksidna** – tipični predstavnici: SiC,  $Si_3N_4$ ,  $B_4C$ , SIALON, kubni BN, WC, TiN, TiC, AlN, umjetni dijamant.

Proučavanjem sastava, strukture i tehnologija oblikovanja, žele se unaprijediti neka nepovoljna svojstva klasične keramike – krhkost, nepredvidivost ponašanja u složenim uvjetima opterećenja, osjetljivost na pojavu pukotina i otpornost toplinskim šokovima. Usporedo se proširuje polje primjene, od uvjeta rada gdje je tehnička keramika ponajprije upotrebljavana (postojanost na djelovanje agresivnih medija i visokih temperatura, visoka tvrdoća), k dodatno mehanički ili tribološki opterećenim dijelovima.

Unatoč velikih ulaganja u istraživanja, ostaje još niz ozbiljnih problema koji sprečavanju širu primjenu za tipične konstrukcijske dijelove. Principi konstruiranja s keramikom bitno su različiti od onih kod metalnih materijala, a još nije potpuno razjašnjeno ponašanje pod djelovanjem udarnog i promjenjivog mehaničkog opterećenja – kao npr. kako utrošiti višak unešene energije a da ne dođe do loma. Nadalje, zbog izrazitog utjecaja kvalitete polazne sirovine i tehnoloških parametara oblikovanja na konačna svojstva keramičkih izradaka, dolazi do velikih rasipanja vrijednosti svojstava od nominalnih i različite kvalitete sličnih dijelova. U svim fazama tehnološkog oblikovanja nužna je brižljiva kontrola, a konačne se pogreške u strukturi (poroznost, mikropukotine i sl.) teško otkrivaju postojećim metodama ispitivanja.

Prema **metalnim** materijalima konstrukcijska keramika ima sljedeće prednosti: višu tvrdoća, višu tlačnu i savojnu čvrstoću, naročito pri povišenim temperaturama, viši modul elastičnosti – krutost, nižu toplinsku i električnu vodljivost (bolja izolacijska svojstva), višu otpornost trošenju, bolju kemijsku postojanost prema različitim medijima, nižu gustoću, nižu toplinsku rastezljivost, dugoročnija i sigurnija opskrba sirovinama.

Opći **nedostaci** jesu: mala žilavost – visoka krhkost, niska otpornost toplinskom šoku, niska vlačna čvrstoća, velika rasipanja vrijednosti za svojstva, visoki troškovi sirovinna i postupaka oblikovanja.

Od **neoksidnih** vrsta najširu primjenu, za sada imaju SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (SN) i to u toplinskim strojevima kao i za alate izložene trošenju.

Osnovna svojstva, **prema oksidnoj** keramici, jesu: više talište, niža gustoća, viša tvrdoća i čvrstoća na visokim temperaturama, dobra otpornost toplinskom šoku – radi više toplinske vodljivosti, niske toplinske rastezljivosti i visoke čvrstoće, lošija sinterabilnost, slaba reproducibilnost kvalitete.

Neki **primjeri primjene** u strojarstvu jesu (slika 18):

- rezne pločice (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),
- vodilice i kotačići u tekstilnoj industriji (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),
- tanki slojevi na metalnim podlogama (ZrO<sub>2</sub>),
- cilindri i vodilice ventila,
- dijelovi pumpi za agresivne medije u kemijskoj industriji (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, i posebno SiSiC i sinterirani SiC – SSiC),
- alati za izvlačenje i vođenje žice i cijevi (ZrO<sub>2</sub>, HPSN),
- kuglični i klizni ležajevi. SSiC i HPSN omogućuju rad u agresivnoj okolini i do 700 °C,
- dijelovi ventila izloženih eroziji (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HPSN i SiSiC),
- brtveni prstenovi (SSiC i SiSiC),
- dijelovi filtera i izmjenjivača topline (SiC),
- dijelovi turbina i motora – npr. rotor turbopunjača od SSiC.



Scroll



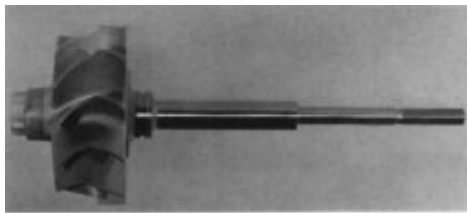
Rotor



Insulation



Combustion



Ceramic automotive turbocharger wheel.



Automotive valves and engine components.

Slike 18. Primjeri primjene konstrukcijske keramike za dijelove motora i turbine /6/

**Funkcionalne** keramike se rabe za izradu senzora u kemijskoj i procesnoj industriji (kisikova sonda od  $ZrO_2$  u katalizatorima vozila i industrijskim pećima i sl.), za aktuatore, za dijelove računala, inteligentne prozore (slojevi oksida), za visokotemperaturne otpornike (SiC).

Istražuju se nove vrste supravodljivih keramika (Y-Ba-Cu-O ili Ta-Ba-Se-Cu-O) ili keramika s ionskom vodljivošću – za izvore električne energije (baterije) –  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ),  $SrCeO_3$  ( $Yb_2O_3$ ),  $b-Al_2O_3$  (NaO) i dr.

Za dijelove elektroničkih uređaja razvijaju se mješoviti oksidi  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  i različiti feriti.

Novi **keramički slojevi** nanešeni fizikalnim taloženjem iz parne faze, kao toplinske barijere na superlegurama za lopatice visokotlačnog dijela plinskih turbina, omogućuju povišenje ulazne temperature za oko  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (preko  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) i višu otpornost eroziji, u odnosu na lopatice od monokristala.

Od **nanostrukturiranih keramika** očekuju se bitno poboljšana mehanička i druga svojstva, zbog vrlo velikih specifičnih površina čestica i još neistraženih reakcija pri njihovom spajanju.

## 8. KOMPOZITI – SLAGALINE ILI SLOŽENCI

Vrijednost proizvodnje kompozita u svijetu dosiže nekoliko milijardi dolara uz neprestani rast.

Najveći udio u primjeni zauzimaju polimerni kompoziti s duromernom matricom. Nemogućnost potpune automatizacije proizvodnje onemogućava još širu primjenu, naročito u automobilskoj industriji. Tehnologije oblikovanja praha i drugi noviji postupci oblikovanja metala potiču šira istraživanja metalnih kompozita, dok je proizvodnja i primjena keramičkih kompozita najmanje raširena.

Ojačala su: duga i kratka vlakna (staklena, ugljična, aramidna, polietilenska, borna, metalna), punila, nanočestice, viskeri (monokristali spojeva  $Al_2O_3$ , Fe, SiC i dr.)



Tablica 4: Orijentacijske vrijednosti svojstava nekih vrsta vlakana

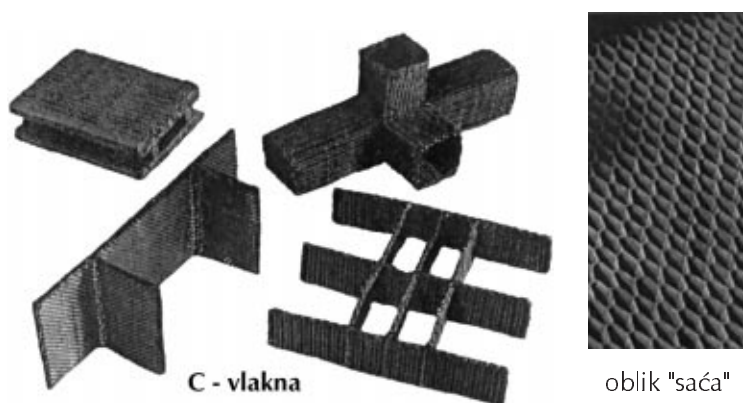
| vrsta vlakna                   | cijena, DM/kg | $R_{mV}$ , N/mm <sup>2</sup> | $E$ , kN/mm <sup>2</sup> | $A_v$ , % | $d$ , $\mu$ m | $\rho$ , kg/m <sup>3</sup> |
|--------------------------------|---------------|------------------------------|--------------------------|-----------|---------------|----------------------------|
| staklena                       | 4...6         | 3400...4800                  | 70...85                  | 3...5     | 3...13        | 2400...2500                |
| aramidna                       | 50...60       | 2400...3150                  | 59...146                 | 2         | 12            | 1400...1470                |
| ugljična                       | 10...500      | 3100...4300                  | 235...290                | 0,5...1,9 | 5...10        | 1740...1820                |
| borna                          | >700          | 3000...4000                  | 370...440                | 0,4       | 50...140      | 2400...2600                |
| SiC                            | 500...2700    | 1200...3000                  | 130...400                | 0,6...1,5 | 10...15       | 2300...3000                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 500...1000    | 1400...2000                  | 150...470                | 0,8       | 10...20       | 2700...3900                |

Organska aramidna i polietilenska vlakna imaju manju gustoću i viši modul elastičnosti od staklenih pa su vrlo prikladna za lake kompozitne konstrukcije – polimerni kompoziti. Također imaju veliku sposobnost apsorpcije udarca (pancir košulje). Nedostaci su im da istaknuta mehanička svojstva imaju samo u smjeru vlakana i viša cijena.

Posebna se pozornost poklanja veznim sredstvima i postupcima koji osiguravaju pouzdano prijanjanje ojačala i matrice.

Najveći potencijal za budućnost razvoja kompozita je mogućnost raznolikog variranja vrste matrice; vrste, veličine, udjela i raspodjele ojačala te na taj način uz pomoć računala projektiranje strukture prilagođene željenim svojstvima u primjeni.

Za nosive konstrukcije, kao što su npr. elementi mostova, vozila, zrakoplova i sl., izrađuju se poluproizvodi u različitim oblicima nosača, sendvič ploča, mreža, tkanina i dr, čija su mikrostruktura i makrooblik također unaprijed projektirani i prilagođeni uvjetima mehaničkog opterećenja. Tako npr. oblik saća daje vrlo visoku krutost konstrukciji (slika 19). Od takvih se poluproizvoda dalje grade kompleksnije kompozitne konstrukcije.



Slika 19. Poluproizvodi (predoblici) od ugljičnih vlakana

## 8.1. Polimerni kompoziti (Polymer Matrix Composite-PMC)

PMC spadaju među najstarije kompozite a i dalje se unapređuju njihova svojstva i proširuje polje primjene. Od ovih kompozita izrađuju se konstrukcije koje moraju biti čvrste, krute, lagane i korozijski postojane, te su pretežno zamjena za Al i Mg-legure, ali i za druge metalne materijale.

Cilj ojačavanja je povišenje čvrstoće i krutosti (modula elastičnosti). Najviše vrijednosti čvrstoće i modula elastičnosti postižu se ojačavanjem vlaknima. Vlakna mogu biti visokočvrsta ili visokomodulna. Specifična čvrstoća (odnos čvrstoće i gustoće) i specifična krutost (odnos modula elastičnosti i gustoće) ovih materijala su znatno viši od metalnih materijala.

Polimeri se ojačavaju s prirodnim vlaknima (laneno, juta, kudelja i sl.) radi bolje recikličnosti i manje opasne proizvodnje u odnosu na ojačavanje staklenim vlaknima.

U začetku su genetska istraživanja za proizvodnju kvalitetnijih prirodnih vlakana.

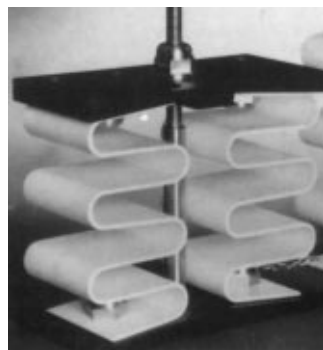
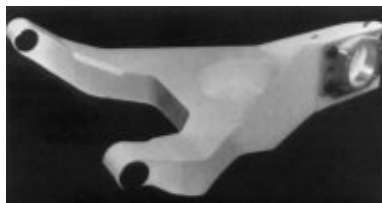
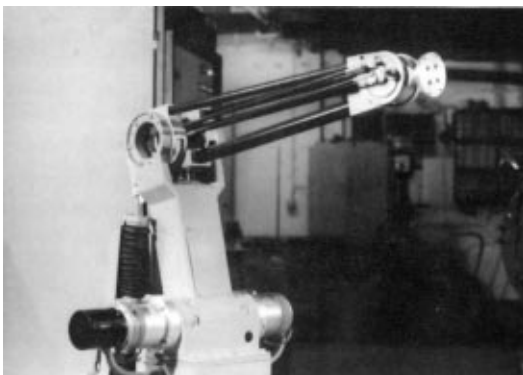
Varirajući vrstu vlakana, njihovu usmjerenost, prostornu strukturu, duljinu i udio, projektira se kompozit željenih mehaničkih svojstava. Projektiranje se provodi, u pravilu, CAD sustavima pomoću metode konačnih elemenata (FEM).

**Primjena** polimernih kompozita – slika 20:

- dijelovi strojeva i vozila: oklop formule 1 i motocikala, opruge, ovjesi, vreteno alatnog stroja, dijelovi zrakoplova
- sportska oprema: jarboli jedrilica i daske za jedrenje, skije (laminati), okviri bicikla, palica i druga oprema za golf, streljački luk, ribički štap...
- ortopedija i kirurgija: vanjski fiksatori, proteze, pomagala za hodanje...
- vojna oprema: kaciga, zaštitni prsluk, dijelovi oružja...

Osim za primjene u građevinarstvu, za strojarstvo je posebno zanimljiv tzv. **polimerni beton ili "mineralni lijev"**. Radi se o kompozitu čija je matrica (vezivo) od nezasićenih poliesterskih, PMMA ili epoksi smola a ojačala u obliku smjese  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i granita različitih granulacija (pijesak i šljunak). Osnovne prednosti ovog materijala jesu: hladan postupak lijevanja, u konačan oblik, visoka sposobnost prigušenja vibracija (8 puta viša nego kod SL), raspoloživost sirovina, dobra sposobnost spajanja s čelicima i Fe lijevovima, visoka krutost konstrukcije, kemijska postojanost, dva puta manja gustoća od Fe materijala, mogućnost variranja izgleda i boje površine.

Današnji primjeri primjene jesu: postolja, kućišta i okviri strojeva, ploče mjernih uređaja, elementi u graditeljstvu – prozorske klupice, dijelovi slivnika, stupići uz prometnice i sl.



Slika 20. Primjeri primjene polimernih kompozita

## 8.2. Metalni kompoziti (Metal Matrix Composite-MMC)

Osnovni nedostaci MMC jesu relativno visoka gustoća i složenost proizvodnje koja traži visoke temperature. Stoga su matrice najčešće od Al-, Ti- i Mg-legura, ali i Cu i superlegura za više radne temperature.

Tijekom proizvodnje postoji opasnost kemijskih reakcija između ojačala i matrice pa se npr. primjenjuje difuzijsko spajanje pri visokim tlakovima i temperaturama ispod tališta.

U metalnoj osnovi nalazi se sitno dispergirana nemetalna faza u obliku čestica, ili vlakna. Za više radne temperature ojačala su: SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B ili W, C, Ta, Mo u obliku vlakana ili viskera.

Precipitacijsko očvršćenje, bez bojazni od otapanja sekundarne faze porastom temperature, proučava se već niz godina. No slika se dramatično izmijenila uvođenjem novih PM postupaka za dobivanje mnogo finije raspšenosti nemetalne faze.

U većini slučajeva ojačavajuća faza je stabilni oksid (udio od oko 1 %), obično nekog drugog metala. Brojni su procesi koji se mogu primjeniti za postizanje tražene, vrlo jednolične raspšenosti.

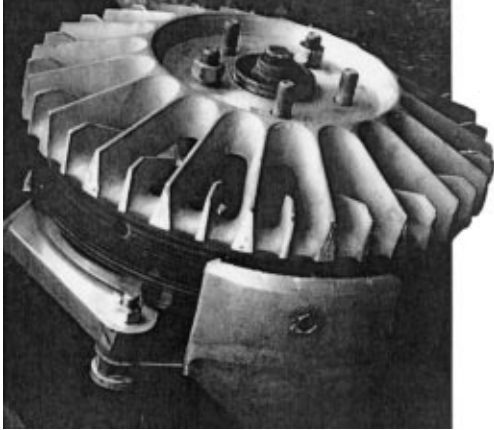
Najnoviji korak naprijed, predstavlja obitelj matrica kompozita napravljenih od titanove legure, sa uključenim TiC česticama, čime se povećava čvrstoća pri visokim temperaturama, povisuje tvrdoća i modul elastičnosti.

Razvijene su superlegure od brzo skrućenog legiranog praha koji je HIP postupkom ili ekstruzijom kompaktni i superplastično valjan u trakasti oblik. Također, valja istaknuti razvoj Fe-Ni-Co ODS superlegura niske toplinske rastezljivosti, te Ni i Ni-Cr legura s dispergiranim česticama ThO<sub>2</sub> /10/.

**Mehaničko legiranje** je noviji postupak koji će vjerojatno omogućiti napredak u stvaranju materijala za primjenu na visokim temperaturama, npr. za uporabu u mlaznim motorima. Ovaj proces uključuje mljevenje mješavine metalnih prahova i vatrostalnog materijala kroz duže vrijeme tijekom kojeg se vatrostalne čestice lome i uključuju u metal. "Legirani" se prah zatim kompaktira, sinterira, i obično ekstrudira ili toplo valja. Već su u uporabi ODS superlegure (npr. Inconel) proizvedene ovim načinom, a razvijene su i mehanički legirane vrste aluminija /11/.

Metalno-keramički kompoziti proizvedeni "in situ" smanjuju troškove i broj operacija oblikovanja te eliminiraju prevlačenje vlakana. Proces ojačavanja uključuju niz reakcija: seljenje atoma u čvrstom stanju; reakcije oksidacije/redukcije; promjene faza, nukleaciju i rekristalizaciju; formiranje spojeva; i reakcije dekompozicije. Ovi su kompoziti termodinamički mnogo stabilniji od klasično dobivenih MMC i imaju vrlo jednoličnu raspdjelu vrlo sitnih ojačavajućih faza. Stoga se ovi procesi nastoje primjeniti za dobivanje nanokompozita.

Jedan od primjera primjene MMC je Al-SiC-Ni-grafit za dijelove automobilskih kočnica, kao zamjena za sivi lijev (slika 21). Za olakšavanje uključivanja grafita u matricu dodaje se niklom prevučen grafitni prah u rastaljenu aluminijsku leguru. Tijekom skrućivanja nikal reagira s aluminijem i stvara homogenu raspdjelu intermetalnih spojeva Ni-aluminida. Takav kompozit ima dobru toplinsku vodljivost i visoku otpornost trošenju.



Slika 21. Aluminij –SiC-grafit kompozit za nove automobilske kočnice

### 8.3. Keramički kompoziti (Ceramic Matrix Composite-CMC)

Keramički kompoziti su primjenjivi za mehanički opterećene dijelove pri najvišim radnim temperaturama (to su npr. ugljik/ugljik kompoziti za dijelove svemirskih letjelica). Razvoj ovih vrsta kompozita je u vrlo ranoj fazi i postoji još niz tehnoloških problema, te se njihova šira primjena očekuje tek za 10-tak godina.

Zbog krhkosti, krutosti i visoke tlačne čvrstoće keramička matrica se ponaša drugačije od žilavih polimernih i metalnih matrica. Žilavost keramičkom kompozitu povisuje vlakna na taj način što se energija za širenje pukotine troši za lomljenje, odvajanje i izvlačenje vlakana iz matrice.

Što su vlakna tanja i mrežna struktura bolje projektirana (3-D tkanje) to se može očekivati ukupno bolja mehanička otpornost.

Njihova niska gustoća i toplinska vodljivost čini ih atraktivnim za primjenu u toplinskim strojevima, zrakoplovnim i svemirskim uređajima kad su ovi izvrnuti visokim temperaturama. Uz postojanje ekonomičnih postupaka izrade CMC proizvoda, oni bi bili idealni za primjenu na visokim temperaturama ( $> 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) u uvjetima kemijski agresivne okoline i abrazijskog trošenja. Ovi su kompoziti teži za izradu od drugih jer su potrebne više temperature i tlakovi a keramička matrica se teže prilagođava ojačalu od polimerne ili metalne. Daljnji razvoj CMC ograničen je tehnologijama proizvodnje tankih prevučenih vlakana koja će biti otporna puzanju i djelovanju agresivne okoline, kao i niskotemperaturnim procesima izrade.

Viskerima i česticama ojačani CMC sklone su pojavi katastrofalnih pogrešaka. Kontinuiranim vlaknima ojačani CMC su pouzdaniji, ako vlaknasta struktura nosi opterećenje. Ojačavanje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike s viskerima SiC ispituje se za alate i dijelove turbopunjača i ventile.

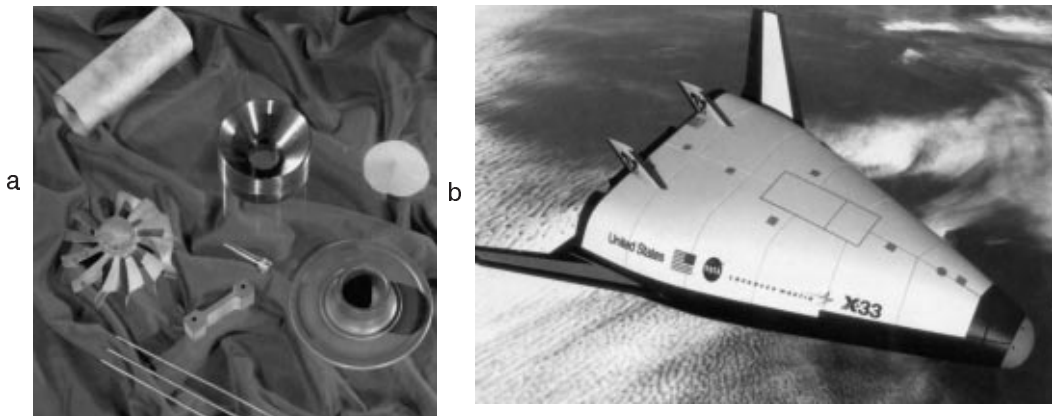
Najviše se očekuje od primjene CMC za dijelove plinskih turbina, raketa i motora koji rade pri temperaturama preko  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 9. INTERMETALNI SPOJEVI

Radi se o spoju dva elementa u pet mogućih stehiometrijskih kombinacija. Neki od čestih spojeva jesu:  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{Nb}$ ...

Intermetalni spojevi se odlikuju visokom otpornošću oksidaciji pri temperaturama preko  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , a osnovni nedostatak je niska žilavost.

Danas u primjeni uglavnom nalazimo dva spoja – nikal-aluminid i titan-aluminid. Slika 22 prikazuje neke dijelove od nikal-aluminida i oblogu za buduću svemirsku letjelicu X-33 od titan-aluminida.



Slika 22. Neke dijelovi od nikal-aluminida (a) i obloga za buduću svemirsku letjelicu X-33 od titan-aluminida (b)

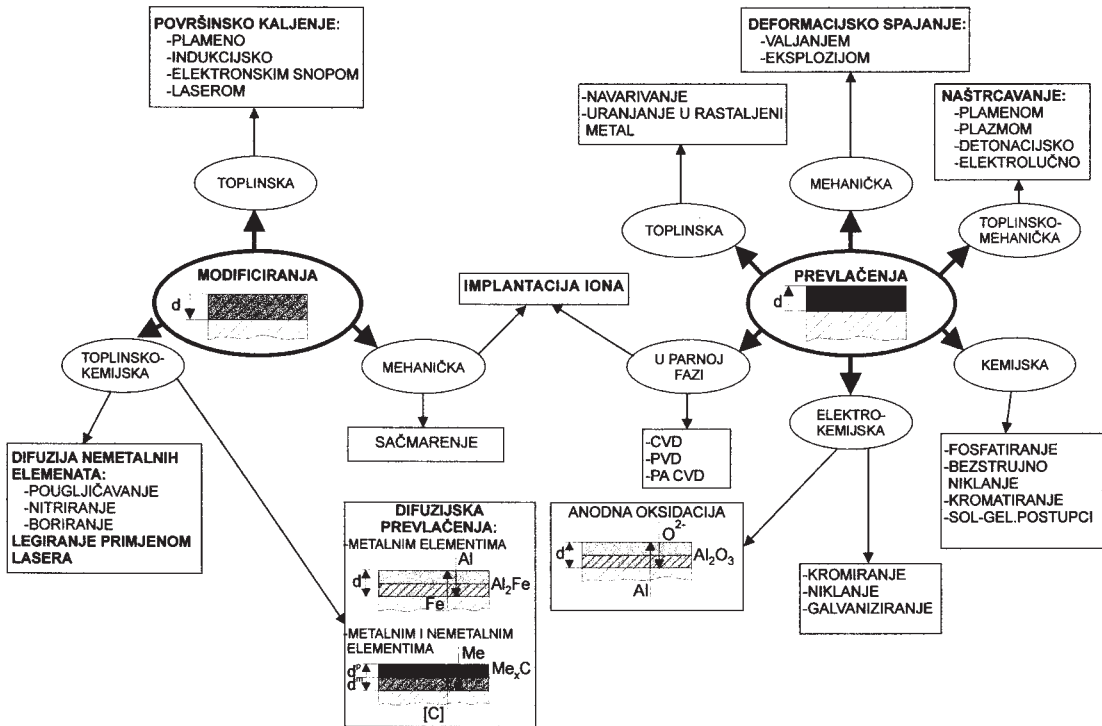
U razvoju novih spojeva koriste se simulacije pomoću računala i nove tehnike taljenja i lijevanja u vakuumu. Pažljivo se proučava učinak legiranja na pojavu metastabilnih faza. Primjena PM tehnologija za dobivanje kompozita omogućit će postizavanje boljih mehaničkih svojstava intermetalnih kompozita.

Ovi su materijali potencijalno zanimljivi za primjenu pri visokim temperaturama – plinske turbine, svemirske letjelice i sl.

## 10. POSTUPCI MODIFICIRANJA I PREVLAČENJA POVRŠINA

Inženjerstvo površina (Surface Engineering), kao novo područje oplemenjivanja funkcionalnih površina dijelova, donosi niz postupaka koji su iz laboratorijskih uvjeta prerasli u komercijalne tehnologije za nanošenje ili modificiranje površina osnovnog materijala (slika 23).

Na taj način se dobivaju “površinski kompozitni materijali” sa određenom kombinacijom svojstava, a sve na temelju zahtjeva iz primjene. Postupci modificiranja primjenjuju se zbog povišenja otpornosti trošenju, korozijske i kemijske postojanosti, otpornosti pri visokim temperaturama i radi dekorativnih razloga.



Slika 23. Pregled postupaka modifikiranja i prevlačenja površina /13/

Moguće je nanositi različite metale, legure, keramičke spojeve (karbide, nitride i okside) i sasvim nove kombinacije materijala, u jednom ili više slojeva na metalne i nemetalne substrate.

Područja dubina i debljina slojeva te postizivih tvrdoća vidljivi su na slici 24.

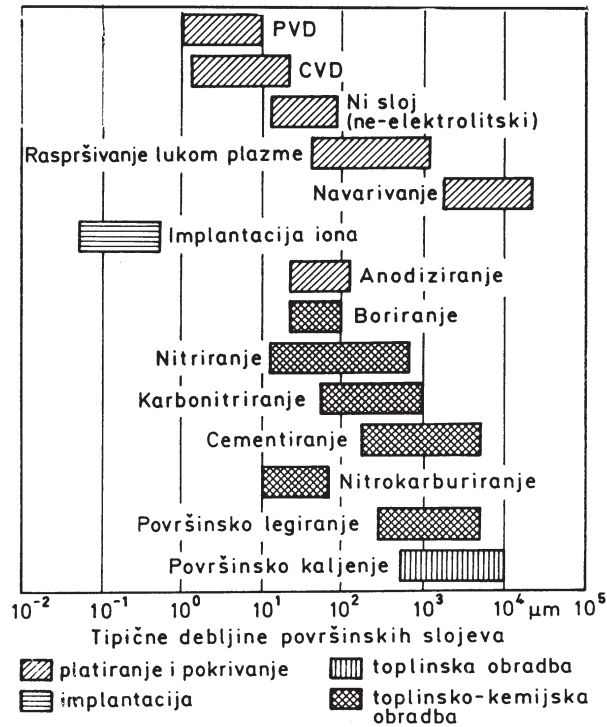
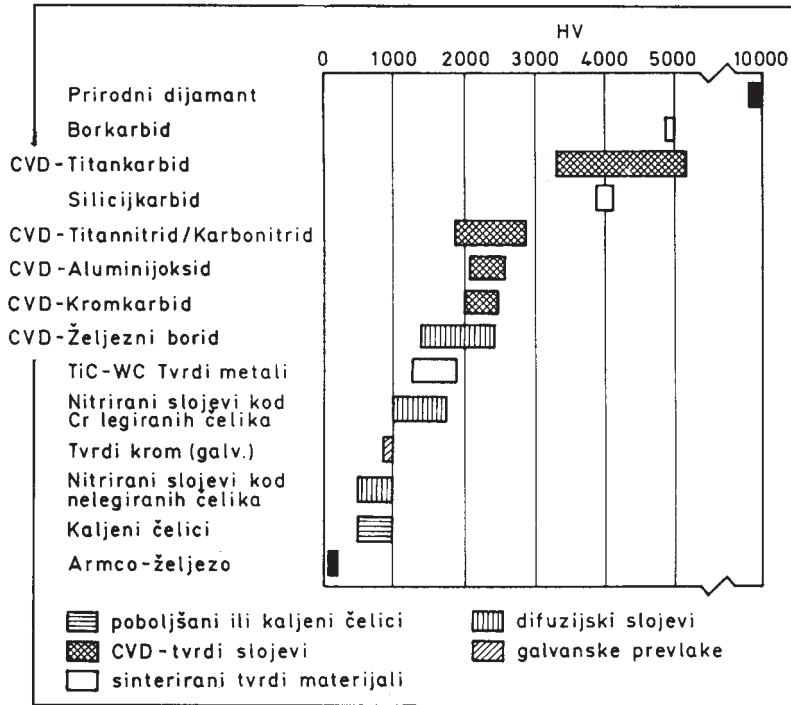
Koristeći višekomponentne prahove dobivaju se sasvim neočekivana svojstva površinskih slojeva.

Osim za prevlačenje alata i dijelova strojnih elemenata, područja primjene nalazimo u elektronici-senzorika, folije, optoelektronici-solarne ćelije, foto i laserske diode, optici, medicinskoj tehnici itd.

U primjeni su najzastupljeniji postupci za nanošenje tankih slojeva: Physical Vapour Deposition -PVD (preko 50 %), zatim Chemical Vapour Deposition-CVD. U budućim se primjenama očekuje porast udjela modifikiranja u plazmi i implantacije iona /12/.

Glavna primjena PVD tehnologije je prevlačenje alata od tvrdih metala (u Europi se preko 10 % tih alata prevlači s TiC ili TiN), a očekuje se i znatno proširenje primjene na drugim alatima. Ponegdje je i preko 50 % reznih pločica obrađeno na taj način.

Od postupaka toplinskog naštrcavanja očekuje se i dalje najveća zastupljenost nanošenja u plazmi, zatim naštrcavanja u struji oksigoriva velike brzine (HVOF) i naštrcavanja žicom pomoću električnog luka (Arc wire). Velika pozornost se poklanja optimiranju parametara procesa u plazmi kao i automatiziranju cijelog postupka.



Slika 24. Postizive tvrdoće i područja dubina (debljina) slojeva različitih postupaka za modifikiranje i prevlačenje površina /14/



Za debljine od 0,05 do 1 mm rabi se naštrcavanje u plazmi, a za veće debljine navarivanje prahom u plazmi uz dodatnu volfram elektrodu (njem. PTA postupak). Osim atmosferskog plazma naštrcavanja sve se više uvodi vakuumsko plazma naštrcavanje, ponajprije za oplemenjivanje materijala osjetljivih na kisik (npr. Ti). Reaktivno naštrcavanje u vakuumu koristi se za sintezu materijala ali i za modificiranje površina (npr. ojačavanje NiCr slojeva s TiC). Od nedavno ovim se postupkom dobivaju **DLC (Diamond Like Carbon) slojevi** pomoću Ar/H<sub>2</sub> plazme, (DC plazma) koja se uvodi u struju metana.

Laser se koristi za: površinsko kaljenje, otvrdnjavanje usitnjenjem strukture, otvrdnjavanje rastaljivanjem, površinsko legiranje i stapanje toplinski nanešenih prevlaka ili traka.

## 11. NOVI MATERIJALI I TEHNOLOGIJE SPAJANJA

Spajanjem materijala sličnih ili različitih karakteristika dobivaju se složeni oblici, postižu se i sasvim nove funkcije – ponajprije u projektiranju kompozitnih konstrukcija ili se produljuje trajnost dijelova i sklopova, npr. tehnologijama modificiranja površina.

U širem smislu, neki postupci nanošenja slojeva, od materijala koji je sastavom i svojstvima različit od osnovnog (substrata), mogu se također uvrstiti u tehnologije spajanja ili obrnuto. To poglavito vrijedi za postupke nanošenja slojeva u plazmi ili postupke nanošenja slojeva uz rastaljivanje laserom ili snopom elektrona.

U predviđanju budućih trendova razvoja spajanja materijala posebnu pozornost treba posvetiti postupcima spajanja novih materijala i spajanja raznorodnih materijala. Svojstva prije i poslije zavarivanja klasičnih metalnih materijala stručnjacima su dobro poznata. Cijena mnogih novih materijala je toliko visoka, a njihova svojstva toliko specijalna, da se oni primjenjuju samo tamo gdje je to bitno i opravdano. Novi se materijali sve više **lijepe**, ali svojstva ljepljenog spoja često utječu na nosivost i pouzdanost sklopa i na njegovo konstrukcijsko oblikovanje. Pokušava se usvojiti tehnologija lijepljenja limova od nehrđajućih čelika za dijelove koji su dugotrajno opterećeni uz djelovanje agresivnih medija – klima uređaji, strojevi za pranje rublja, hladnjače za meso i sl.

Raste primjena **lemljenja**, ponajprije kod keramike i MMC kompozita. Pojavljuju se nove legure za lemljenje keramike i spojeva keramika/metal u vakuumu, u obliku paste, – 72 Ag-26 Cu-2Ti i 50 Cu-25 Ti-25 Zr /15/.

Na mnoge legure se proširuje niskotemperaturno metalno spajanje primjenom postupka pojave kratkotrajne tekuće faze. U tom procesu komponente lema ili lemljenog materijala difundiraju u osnovni materijal pa spoj izotermički skrućuje.

Tehnika spajanja poroznih sinteriranih čelika povezana je s problemom difuzije tekućeg lema u čelik. To također vrijedi i za druge PM materijale. Razvijeni su reakcijski dodatni materijali na bazi Cu koji metalurškim reakcijama zaustavljaju prodiranje lema u osnovni materijal. Na ovaj se način mogu spajati PM čelici u visokom vakuumu, u pećima sa zaštitnom atmosferom i u prolaznim pećima za sinteriranje.

Zbog problema sa spajanjem PM materijala rastaljivanjem, sve se više koristi spajanje trenjem. Time se zgušnjuju pore što dovodi do veće čvrstoće spoja prema čvrstoći osnovnog materijala. Na taj se način ostvaruju kvalitetni spojevi keramike i metala.

Razvija se ultrazvučno spajanje keramike ali je teško predvidjeti širinu industrijske primjene. Nezaobilazna je i primjena lasera i snopa elektrona za rastaljivanje materijala u spoju.

Varijacije u postupku elektrolučnog zavarivanja u plazmi omogućuju spajanje ili nanošenje niza novih materijala.

Za svaku novo razvijenu vrstu materijala usporedo treba razvijati i postupke spajanja. Učinkovita uporaba takvih materijala ograničena je postupkom spajanja jednako kao i tehnologijama za njihovu proizvodnju. Često je postupak oblikovanja kompozitne konstrukcije ujedno neki od postupaka spajanja.

Inženjer budućnosti za tehnologije spajanja ima zadaću razvijati i primjenjivati postupke sukladno svojstvima novih materijala i to u sve kraćem vremenu. Dijelovi su sve manji i prostorno složeniji a od spojeva se traži sve viša nosivost i pouzdanost.

## 12. “PAMETNI” MATERIJALI

Pod pojmom “pametni” misli se na materijale koji prepoznajući okolne uvjete (temperaturu, mehaničko naprezanje, kemijsko djelovanje, električno ili magnetno polje, svjetlost i dr.) mjenjaju svoju mikrostrukturu i svojstva.

Za prirodne materijale to nije novost – drvo npr. je sposobno samo ojačati pod djelovanjem mehaničkog opterećenja ili ozdraviti ako dođe do oštećenja. Oko 100 godina poznat Hadfield-ov čelik s 1% C i 12% Mn je prvi umjetan pametni materijal. Kod ovog relativno mekog austenitnog čelika dolazi do otvrdnuća uslijed lokalne transformacije u martenzit, a zbog visokih specifičnih pritisaka pri trenju ili udaranju. Sličan fenomen je poznat kod polipropilena gdje na vršku mikropukotine dolazi do plastičnog preustroja helikalnih molekula i zaustavljanja rasta pukotine.

Slijedeća faza razvoja obuhvaća materijale za senzore i aktuatori. Materijali za senzore su sposobni transformirati neku veličinu u drugo lakše mjerljivo svojstvo. Najstariji su npr. termoelementi koji pretvaraju temperaturu u električni napon ili mjerne trake koje pretvaraju deformaciju u električni otpor. Aktuatori mogu izvesti pomake i/ili izazvati (podnijeti) opterećenje, a mogu biti aktivirani promjenama magnetnog i električnog polja ili temperature.

Feroelektrični (FE) i feromagnetni (FM) materijali zajedno s legurama s efektom prijetljivosti oblika (Shape Memory Alloy– SMA) imaju fazne transformacije pri nižim temperaturama povezane s promjenom volumena i oblika kao i formiranjem domene strukture. Deformacije su uzrokovane i ograničene distorzijom kristalne rešetke magnetostrikcijom (FM materijali), elektrostrikcijom (FE materijali) ili kristalografskim smicanjem (SMA).

Ovi efekti ograničuju veličinu promjene oblika (tablica 5).

Pezoelektrični materijali (PE) su prikladni za senzore u uvjetima mehaničkog opterećenja i deformacija. Maksimalni piezoelektrični efekt ovisi o gornjoj granici dopuštenog mehaničkog opterećenja (čvrstoća kod keramike i puzanje kod polimera).

Razvoj SMA legura započinje s legurama tipa Ni-Ti a kasnije se otkrivaju ternarne legure na bazi Cu: Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al i Cu-Al-Be (+ 0,5 %Si i male dodatke Cr, V, Mn ili Ti), kao i ostale legure na bazi željeza.

Tablica 5: Usporedba karakteristika nekih važnijih materijala za aktuatora /16/

|                             | feromagnetni materijali (FM) | feroelektrični materijali (FE)                   | piezoelektrični materijali (PE)                     | legure s efektom prisjetljivosti oblika (SMA) | toplinski rastezljivi elementi   |
|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|
| vrsta mat.                  | keramike, metali             | keramike                                         | keramike, polimer                                   | metali (neke keramike)                        | smola, silikonsko ulje           |
| veličina promjene oblika DL | ~ 0,1%                       | < 1%                                             | < 0,1%                                              | < 10%                                         | $\Delta L \sim \alpha$           |
| inicijacija                 | magnetno polje               | električno polje                                 | električno polje                                    | temp. (ili meh. opterećenje)                  | temp.                            |
| fazna transformacija        | +                            | +                                                | -                                                   | +                                             | -                                |
| domena strukture            | +                            | +                                                | -                                                   | +                                             | -                                |
| histereza                   | uska                         | uska                                             | uska                                                | široka                                        | široka                           |
| primjeri vrsta mat.         | TbFe                         | Pb <sub>3</sub> MgNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> | SiO <sub>2</sub><br>Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub><br>PVDF | NiTi<br>CuZn<br>CuAl                          | C <sub>x</sub> H <sub>2x+2</sub> |
| komercijalno ime            | TERFENOL-D                   | PMN                                              | Kvarc, PZT, PVDF                                    | NiTiNOL (NiTi)                                |                                  |

Ponašanje SMA određeno je s tri moguća efekta prisjetljivosti oblika /17/:

- jednosmjerni efekt (pseudoplastičnost) – nastupa prividna relativno velika plastična deformacija pod djelovanjem naprežanja. Budući da je deformacija posljedica martenzitne pretvorbe, zagrijavanjem dolazi do povratne pretvorbe i deformacija iščezava;
- dvosmjerni efekt – deformacija je posljedica promjene temperature, ali se legura prije mora “izvježbati” (naučiti);
- pseudoelastičnost – materijal se nakon strukturne transformacije izazvane naprežanjem znatno deformira pri konstantnom naprežanju. Nakon rasterećenja deformacija u potpunosti iščezava.

Za aktuatora se najčešće rabe SMA s dvosmjernim efektom jer promjena oblika nastupa pri ugrijavanju i pri ohlađivanju .

Kod legura FeNiCoTi i FeMnSi fazne transformacije su povezane sa značajnom promjenom volumena. One se koriste za primjene s jednosmjernim efektom, kao što su npr. cijevne spojnice, elementi za prigušenje vibracija, ali ne za aktuatora gdje su nužne optovane transformacije.

U Japanu se je pojavio nehrđajući Cr-Ni-Mn-Si čelik s efektom prisjetljivosti oblika za koji se predviđa primjena za spojnice cijevi, kvačice, zatvarače, opruge i temperaturne senzore, u agresivnoj okolini.

Danas se sve više istražuju i umreženi *polimeri* gdje se efekt pamćenja oblika ostvaruje preko formiranja dvostruke mreže molekularnih lanaca.

U primjenu su najviše uvedene SMA legure i to za: električne spojnice i prekidače, termostate, opruge, spojnice cijevi za visoke tlakove, spajanje kompozitnih materijala, mobilne telefonske antene, ortodonske naprave, podupirače (stentove) unutar krvnih žila i prostate, vodeće žice katetera, fiksatore kralješnice.

Naredni cilj je izvedba *inteligentnih struktura* – konstrukcija sa zadaćom obavljanja posebnih funkcija pod utjecajem vanjskih podražaja – npr. pametni senzori i aktuatori ugrađeni u mostove ili krila zrakoplova gdje mogu reagirati na prekomjerne deformacije ili pojavu pukotina, ili kao dijelovi različitih biomedicinskih pomagala (npr. umjetna šaka) i sl.

## 13. NEKA POSEBNA PODRUČJA RAZVOJA MATERIJALA

### 13.1. Biomimetički materijali

Istraživanje sintetičkih materijala na osnovi materijalne bionike spada u interdisciplinarno područje između biologije, kemije, konstrukcije (strojarstva) i medicine. Priroda nudi molekularne arhitekture za mnoge nove koncepte razvoja materijala. Iz prirode učimo kako iz jednostavnih i raspoloživih spojeva biološkim procesima nastaju složene polimerno/keramičke strukture visoke čvrstoće, krutosti, tvrdoće i žilavosti, kao npr. oklopi, rogovi, zubi, bodlje životinja, paukova mreža itd. Radi se o nanostrukturiranim biološkim strukturama bez poroznosti i grešaka.

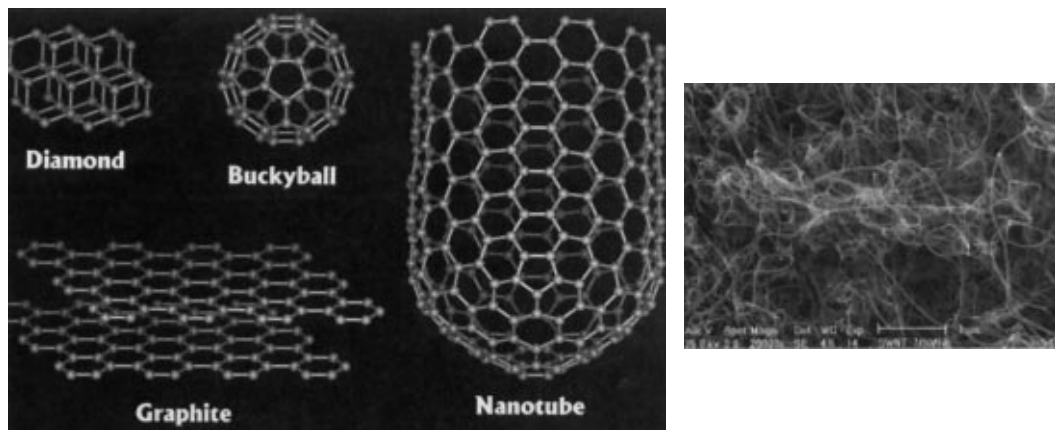
Na osnovi proučavanja i oponašanja sastava i strukture takvih sustava razvijaju se procesi umjetne sinteze oksida, sulfida i drugih spojeva u vodenim ili polimernim otopinama s ciljem dobivanja umjetnih kosti i tkiva (npr. ljudske kože), razgradljivih vlakana za šivanje rana, različitih kompozita, membrana za dijalizu, funkcionalnih materijala (npr. nelinearna optička svojstva nanostrukturiranog kadmijevog oksida).

Za pretpostaviti je da će u skoroj budućnosti *genetičko inženjerstvo* donijeti nove spoznaje, korisne i za upravljanje procesima nastajanja bioničkih materijala.

### 13.2 Fulereni

Fulerenima se označuju velike molekule koje se sastoje isključivo od ugljika, a imaju prostorne, u sebi zatvorene kuglaste strukture. Najvažniji je predstavnik molekula  $C_{60}$  (Buckminster) u obliku nogometne lopte sastavljena od 12 peterokuta i 20 šesterokuta. Ovaj fuleren ima promjer oko 0,7 nm a unutrašnjost je prazna.

Fulerenske cjevčice (tzv. "nanotubes") promjera 1...10 nm i dužine do 1000 nm pokazuju impresivna mehanička i električna svojstva (slika 25). Vlačna čvrstoća je oko 10 puta viša od čvrstoće ugljičnih vlakana a gustoća pola manja. Električna vodljivost je kao u bakra, a toplinska vodljivost tako visoka kao kod dijamanta.



Slika 25. Alotropije ugljika i oblik fullerenske cjevčice

Za buduća istraživanja novih materijala, na osnovi fulerena, zanimljivo je formiranje kaveza u koji bi se dodavali različiti elementi i njihovi spojevi. Molekula  $C_{36}$  se istražuje kao osnova za supravodiče. Široke varijacije svojstava mogu se ostvariti tijekom postupka proizvodnje a potencijalne primjene su za kemijske senzore, ultračvrste kompozite, za tanke mreže za prijenos informacija u bioničkim materijalima itd.

NASA smatra da bi istraživanja u smjeru dobivanja uporabivih nanocjevčica mogla dovesti do revolucionarnih rezultata.

## LITERATURA

- /1/ M F. Ashby: Materials Selection in Mechanical Design, Pergamon Press, Oxford 1992.
- /2/ Z. Janović: Trends in Polymeric Materials, Annual 2000 of the Croatian Academy of Engineering, Zagreb, 2000
- /3/...Advanced Materials & Processes, 1/90.
- /4/ A. Altgeld, C. Schneider: Stahl 2000, Thyssen technische Berichte Hf. 1/92., s. 1-20.
- /5/...European Powder Metallurgy Ass., www.epma.com, 1999.
- /6/...ASM Handbook Vol. 20, Materials Selection and Design, ASM Int. Ohio, 1997.
- /7/ D. M. Walukas, R. F. Decker, R. E. Vining, R. D. Carnahan: Thixomolding® of Magnesium, Proceedings of 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Mg Science&Technology, Israel, 1997.
- /8/ Časopis Polimeri, 19(6-7)1998., s. 150
- /9/ H. Dominghaus: Kunststoffe der 90er Jahre: Massgeschneiderte Produkte, Ing. Werkstoffe 5(1993) Nr. 1/2 s. 40-51.
- /10/ I. Hrivnjak, J. Zrnik: Recent developments in advanced and novel materials, Metallurgija 8, 1993.
- /11/ J. J. Fischer: Marktstellung mechanisch legierter Werkstoffe, Ingenieur Werkstoffe 4(1992) Nr. 7/8, s. 16-19.
- /12/ Ingenieur Werkstoffe 5(1993) Nr. 1/2, s. 52-54.
- /13/ M. Stupnišek; B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala, Zbornik radova znanstveno-stručnog skupa "Toplinska obradba i inženjerstvo površina", ZV, Zagreb, 2000., s. 53-63.
- /14/ T. Filetin, F. Kovačiček (ed.): Materijali u strojarstvu – tendencije razvoja i primjene, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb 1993.
- /15/ ...Advanced Materials & Processes, 1/91.
- /16/ E. Hornbogen, M. Mertmann: Intelligent Materials, Composites and Systems, Proceedings of the 1<sup>st</sup> Int. Conference MATEH 1996, Opatija, 1996, s. 1-11.
- /17/ M. Franz: Slitine s efektom prisjetljivosti oblika, tekst predavanja u HAZU, Zagreb, 1995.
- /18/ D. Fleš, U. Osredkar: Polimerni materijali za specijalne namjene, 1990., s. 565-574,
- /19/ T. Filetin: Stanje razvoja i primjene tehničkih materijala, Zbornik međ.savjetovanja CIM '93, Hrv. zajednica proizvodnog strojarstva i HAZU, Zagreb 1993, s. B1-B21
- /20/...Novi materijali i pripadne tehnologije, Bilten br. 1 Razreda za tehničke znanosti Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti, Zagreb 1998.
- /21/...Advanced Materials & Processes, brojevi od 1993. do 2000.
- /22/ G. Dowson: Introduction to Powder Metallurgy – The Process and its Products, European Powder Metallurgy Ass., Shrewsbury, England, 1993.
- /23/ J. Kretschmer: Composites in Automotive Applications – State of the Art and Prospects, Materials Science & Technology, Sept. 1988. Vol 4, s. 757-767.