

# Određivanje koeficijenta difuzije u hibridnom polimernom kompozitu

---

Šola, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:445357>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-19**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**ZAVRŠNI RAD**

**Mateja Šola**

Zagreb, 2018.



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

## **ZAVRŠNI RAD**

Određivanje koeficijenta difuzije u hibridnom polimernom kompozitu

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Student:

Mateja Šola

Zagreb, 2018.

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

Zahvaljujem se prof.dr.sc. Lidiji Ćurković na ukazanoj prilici te potpori, savjetima i pomoći u izradi rada. Također zahvaljujem asistentici Zrinki Švigelj na vremenu i pristupačnosti.

Mateja Šola



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



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

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

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Mateja Šola** Mat. br.: 0035196979

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Određivanje koeficijenta difuzije u hibridnom polimernom kompozitu**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Determination of water diffusion coefficient in hybrid polymer composite**

Opis zadatka:

Čvrsti otpad nastao hidrometalurškim postupkom industrijske prerade cinka iz sfaleritne rude pretežito sadrži mineral jarosit. Industrijski kruti otpad najčešće se odlaže na odlagališta, odnosno deponije te predstavlja ozbiljan učinak na okoliš. Jedan od načina smanjenja količine otpada je recikliranje i uporaba istog kao punilo za hibridne kompozitne materijale s polimernom matricom. Promjena svojstava polimernih materijala u kontaktu s fizikalno ili kemijski aktivnim medijem prvenstveno ovisi o mogućnosti difuzije medija u polimerni materijal. Difuzijski procesi se mogu podijeliti na stacionarne i nestacionarne procese. Oba tipa difuzije kvantitativno su objašnjeni Fickovim zakonima difuzije. Stacionarna difuzija se odvija pri konstantnoj brzini, što znači da kad jednom započne proces difuzije broj molekula preko date površine (fluks) je konstantan s vremenom. Nestacionarna difuzija je proces koji ovisi o vremenu, tj. brzina difuzije je funkcija vremena.

U radu je potrebno:

- odrediti kemijski i fazni sastav jarosita,
- prirediti uzorke hibridnih kompozita s matricom od poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima uz dodatak čestica jarosita kao punila masenog udjela od 5 %, 10 % i 20 %,
- priređenim uzorcima odrediti koeficijent difuzije vode prema 2. Fickovom zakonu.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

26. travnja 2018.

Zadatak zadao:

  
Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Datum predaje rada:

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.  
3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:

2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.  
3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Predsjednik Povjerenstva:

  
Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

**SADRŽAJ**

|                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| POPIS SLIKA .....                                                                  | II  |
| POPIS TABLICA .....                                                                | III |
| POPIS OZNAKA .....                                                                 | IV  |
| SADRŽAJ .....                                                                      | V   |
| SUMMARY .....                                                                      | VI  |
| 1. UVOD .....                                                                      | 1   |
| 2. KOMPOZITNI MATERIJALI .....                                                     | 3   |
| 2.1. Vlaknima ojačani kompoziti .....                                              | 5   |
| 2.1.1. Predviđanje svojstava vlaknima ojačanih kompozita .....                     | 6   |
| 2.1.2. Karakteristike vlaknima ojačanih kompozita .....                            | 8   |
| 2.2. Kompoziti s česticama .....                                                   | 11  |
| 2.3. Kompoziti s polimernom matricom .....                                         | 13  |
| 2.3.1. Staklenim vlaknima ojačani polimerni kompoziti .....                        | 14  |
| 3. KEMIJSKA POSTOJANOST MATERIJALA .....                                           | 16  |
| 3.1. Definicija kemijske postojanosti .....                                        | 16  |
| 3.2. Difuzijski procesi .....                                                      | 17  |
| 3.2.1. Brownovo gibanje .....                                                      | 17  |
| 3.2.2. Difuzija .....                                                              | 17  |
| 3.3. Kemijska postojanost keramike i stakla .....                                  | 20  |
| 3.4. Kemijska postojanost polimera i kompozita .....                               | 22  |
| 3.4.1. Bubrenje .....                                                              | 24  |
| 3.4.2. Utjecaj sorpcije medija na mehanička svojstva polimernih materijala .....   | 27  |
| 4. MATERIJALI ZA IZRADU KOMPOZITA I METODE ISPITIVANJA .....                       | 29  |
| 4.1. Poliesterska smola ojačana staklenim vlaknima sa i bez čestica jarosita ..... | 29  |
| 4.1.1. Kemijski i fazni sastav jarosita [1] .....                                  | 30  |
| 4.1.2. Mehanička svojstva hibridnog kompozita [3] .....                            | 31  |
| 4.2. Određivanje koeficijenta difuzije vode u hibridnom kompozitu .....            | 32  |
| 5. REZULTATI ISPITIVANJA .....                                                     | 35  |
| 6. ZAKLJUČAK .....                                                                 | 42  |
| LITERATURA .....                                                                   | 43  |
| PRILOZI .....                                                                      | 45  |

## POPIS SLIKA

|           |                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 1.  | Osnovni tipovi kompozita: a) kompozit s česticama, b) kompozit s vlaknima, c) slojeviti kompozit [4] .....                                                                                          | 3  |
| Slika 2.  | Prikaz strukture kompozita s različitim udjelima, oblikom, dimenzijama, rasporedom i orijentacijom vlakana [6] .....                                                                                | 4  |
| Slika 3.  | Načini rasporeda vlakana u matrici: a) kontinuirana jednosmjerna vlakna, b) slučajno usmjerena diskontinuirana vlakna, c) ortogonalno raspoređena vlakna, d) višesmjerno usmjerena vlakna [4] ..... | 5  |
| Slika 4.  | Dijagram naprezanje-istezanje vlaknima ojačanog kompozita [6] .....                                                                                                                                 | 8  |
| Slika 5.  | Utjecaj volumnog udjela vlakana bor-silicij-karbid („Borsic“) na svojstva ojačanog kompozita [4] .....                                                                                              | 9  |
| Slika 6.  | Utjecaj usmjerenja vlakana obzirom na naprezanje za Ti-leguru ojačanu vlaknima bora [4] .....                                                                                                       | 10 |
| Slika 7.  | Gibanje dislokacija kod kompozita s velikim česticama i kompozita s disperzijom [6] .....                                                                                                           | 12 |
| Slika 8.  | Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari: A) amorfno, B) savijeno-kristalno, C) izduženo-kristalno, D) amorfno kristalno područje. [10] .....                                             | 23 |
| Slika 9.  | Kinetika bubrenja: 1 - brzo bubrenje, 2 - sporo bubrenje, 3 - otapanje. [11] .....                                                                                                                  | 26 |
| Slika 10. | Grafički prikaz ovisnosti $d\alpha/dt = f(\alpha)$ [11] .....                                                                                                                                       | 27 |
| Slika 11. | Sorpcijska krivulja .....                                                                                                                                                                           | 33 |
| Slika 12. | Sorpcija vode u uzorak kompozita bez čestica jarosita u ovisnosti o vremenu kontakta s medijem .....                                                                                                | 35 |
| Slika 13. | Sorpcija vode u uzorak kompozita s 5% čestica jarosita u ovisnosti o vremenu kontakta kompozita s medijem .....                                                                                     | 36 |
| Slika 14. | Sorpcija vode u uzorak kompozita s 10% čestica jarosita u ovisnosti o vremenu kontakta kompozita s medijem .....                                                                                    | 36 |
| Slika 15. | Sorpcija vode u uzorak kompozita s 20% čestica jarosita u ovisnosti o vremenu kontakta kompozita s medijem .....                                                                                    | 37 |
| Slika 16. | Linearna ovisnost sorpcije vode u kompozit bez čestica jarosita i korijena vremena kontakta s medijem .....                                                                                         | 38 |
| Slika 17. | Linearna ovisnost sorpcije vode u kompozit s 5% čestica jarosita i korijena vremena kontakta s medijem .....                                                                                        | 39 |
| Slika 18. | Linearna ovisnost sorpcije vode u kompozit s 10% čestica jarosita i korijena vremena kontakta s medijem .....                                                                                       | 39 |
| Slika 19. | Linearna ovisnost sorpcije vode u kompozit s 20% čestica jarosita i korijena vremena kontakta s medijem .....                                                                                       | 40 |

**POPIS TABLICA**

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablica 1. Pregled svojstava duromernih materijala matrice [8].....                                          | 14 |
| Tablica 2. Sastav kompozita na bazi poliesterske smole [3].....                                              | 29 |
| Tablica 3. Ukupni sadržaj metala i kemijski sastav suhog jarositnog otpada dobiven ICP-OES metodom [1] ..... | 30 |
| Tablica 4. Koeficijent difuzije za kompozit bez čestica jarosita te s 5, 10 i 20 % čestica jarosita .....    | 41 |

## POPIS OZNAKA

| Oznaka     | Jedinica            | Opis                                                         |
|------------|---------------------|--------------------------------------------------------------|
| $A$        | $s^{-1}$            | Konstanta materijala ovisna o prirodi polimera               |
| $C$        | $m^{-3}$            | Koncentracija tvari (brojčana)                               |
| $D$        | $m^2s^{-1}$         | Difuzijski koeficijent ili difuznost                         |
| $D_0$      | $m^2s^{-1}$         | Difuzijska konstanta materijala, faktor frekvencije          |
| $E$        | MPa                 | Youngov modul elastičnosti                                   |
| GF         |                     | Staklena vlakna                                              |
| $j_x$      | $m^2s^{-1}$         | Tok čestica                                                  |
| $l$        | m                   | Debljina uzorka                                              |
| $m$        | kg                  | Masa vode ili tvari                                          |
| PES        |                     | Poliesterska smola                                           |
| $Q_p$      | J                   | Energija aktivacije                                          |
| $R$        | $J\ mol^{-1}K^{-1}$ | Plinska konstanta                                            |
| $R_e$      | MPa                 | Granica razvlačenja                                          |
| $R_m$      | MPa                 | Vlačna čvrstoća                                              |
| $T$        | °C                  | Temperatura                                                  |
| $t$        | s                   | Vrijeme                                                      |
| $t_s$      | s                   | Vrijeme ravnotežne sorpcije                                  |
| $V$        | $m^3$               | Volumen                                                      |
| $v_x$      | $ms^{-1}$           | Srednja vrijednost brzine čestica u smjeru x-osi             |
| $w$        | %                   | Maseni udio adsorbirane vode                                 |
| $m_t$      | g                   | Ukupna masa adsorbirana vode                                 |
| $m_\infty$ | g                   | Masa vode pri zasićenju                                      |
| $\alpha$   | $cm^3g^{-1}$        | Stupanj bubrenja: količina otapala koju upije čvrsti polimer |
| $\rho$     | $g\ cm^{-3}$        | Gustoća                                                      |

**SADRŽAJ**

Industrijski razvoj doveo je do značajnog porasta broja stanovništva, a posljednično tome i do značajnog porasta mase otpada. Posebnu opasnost za okoliš predstavlja toksični otpad. Širom svijeta 75 % metalnog cinka izdvaja se iz sfaleritne rude, a najčešći je hidrometalurški postupak prerade cinka iz rude jarosit proces. Jarosit procesom nastaje mineral jarosit koji sadrži toksične elemente kao što su olovo, cink, kadmij, željezo, arsen itd., koji se lako rasprostranjuje u okoliš vjetrom, erozijom ili raznim kemijskim reakcijama i zagađuje isti.

Kako bi prerada cinka bila povoljnija za okoliš, u svijetu se razvijaju čišći i noviji procesi. Međutim, razvijanje novih procesa je dugotrajno, a recikliranje i ponovna upotreba čestica jarosita kao punila za kompozite na bazi poliesterske smole pokazalo se kao jedna od mogućnosti smanjenja mase otpada.

U ovom radu određen je kemijski i fazni sastav jarosita. Cilj ovog rada je određivanje koeficijenta difuzije vode u poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima s i bez prisutnosti čestica jarosita kao punila.

Ključne riječi: jarosit, otpad, kompozit, difuzija, koeficijent difuzije, Fick-ovi zakoni

## **SUMMARY**

Industrial development has led to a significant increase in the number of population, and ultimately to a significant increase in the mass of waste. Particularly hazardous for the environment is toxic waste. Across the globe, 75% of metal zinc is extracted from the sfalerite ore, and the most common is the hydrometallurgical process of zinc processing from the ore jarosite process. Jarosite process produces mineral jarosite containing toxic elements such as lead, zinc, cadmium, iron, arsenic, etc., which are easily distributed to the environment causing pollution.

In order to make zinc processing more environmentally friendly, cleaner and more recent processes are being developed in the world. However, the development of new processes is long-lasting and the recycling and re-use of jarosite particles as fillers for polyester resin composites has been shown to be one of the possibilities of reducing waste mass.

In this study, the chemical and phase composition of jarosite is determined. The aim of this study is to determine the coefficient of diffusion of water in a polyester resin reinforced with glass fibers with and without the presence of jarosite particles as a filler.

Key words: jarosite, waste, composite, diffusion, diffusion coefficient, Fick's laws

## 1. UVOD

Širom svijeta 75 % metalnog cinka izdvaja se iz sfaleritne rude sljedećim procesima: hematit procesom ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), getit procesom ( $\text{FeOOH}$ ) i jarosit procesom ( $\text{XFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) gdje je X jedan od kationa kao što su  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  ili divalentni kation kao što je  $\text{Pb}^{2+}$ . [1]

Jarosit proces najčešće je korišten hidrometalurški postupak industrijske prerade cinka iz rude u kojem nastaju velike količine krutog otpada koji pretežno sadrži mineral jarosit.

Na Kosovu se godišnje proizvede 30 000 tona cinka, 67 000 tona sumporne kiseline, 115 tona tona kadmija te 1 500 tona legura cinka. Posljedično tome nastaje velika količina otpadnih tvari pa uz ekonomsku dobit dolazi do teškog ekološkog stanja u industrijskim područjima. Rudnik Trepča smatra se jednim od najvećih ekoloških zagađivača u regiji s toksično/kiselim otpadnim vodama, neobrađenim krutim otpadom, emisijama prašine. [1]

Oko petsto tisuća tona otpada potječe iz jarosit procesa. Jarositni otpad predstavlja ozbiljnu prijetnju za okoliš i zdravlje zbog visokih udjela toksičnih metala kao što su olovo, cink, kadmij, željezo, arsen itd. Zbog prisutnosti tih toksičnih elemenata jarositni je otpad kategoriziran kao opasni otpad. Taj se otpad često odlaze na deponije te negativno djeluje na okoliš jer se lako rasprostranjuje u okoliš vjetrom, erozijom ili raznim kemijskim reakcijama. [1]

Djelovanje raznih vremenskih uvjeta poput kiselih kiša povećava pokretljivost teških metala u tlu, vodi, zraku te u biljkama i životinjama. Udisanje prašine ili konzumacija biljaka uzgojenih na kontaminiranom tlu može dovesti do ugrožavanja ljudskog zdravlja uslijed visoke koncentracije teških metala, stoga je odlaganje jarositnog otpada jedno od ekoloških pitanja širom svijeta. Maksimalne razine onečišćenja toksičnim metalima i drugim anorganskim i organskim sastojcima u tlu, vodi, otpadu i prehrambenom lancu propisane su od strane brojnih organizacija kao što su Svjetska zdravstvena organizacija (WHO), Europska unija, Američka agencija za zaštitu okoliša (US EPA) i sl. [3]

Kako bi se riješio problem zagađenja, neovisno o upotrebljenom postupku uklanjanja željeza iz procesa, u industriji cinka postoji tendencija za razvojem novijih, čistijih

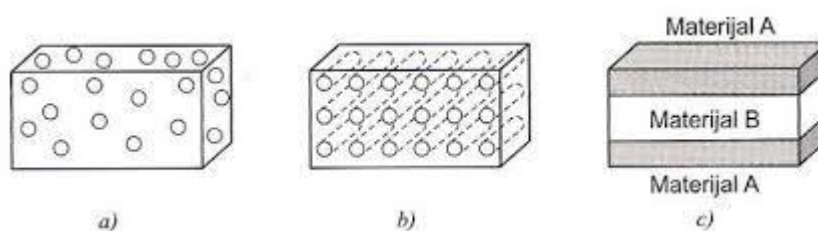
hidrometalurških puteva za izdvajanje cinka, srebra, olova, bakra, kadmija i željeza. [1] Međutim, jedan od načina smanjenja količine krutog otpada na deponijima je recikliranje i ponovna upotreba istog kao punilo za pripravu kompozita na bazi poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima. Za ispitivanje mehaničkih svojstava takvog kompozita i određivanje koeficijenta difuzije korišten je otpad nastao taloženjem jarosita deponiran u Industrijskom parku Kosovske Mitrovice. [1,2]

## 2. KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompozitni materijali proizvedeni su umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s jasnom granicom između njih. Posljedično tome nastaje materijal takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. U neke od općih prednosti kompozitnih materijala pred konvencionalnim ubraja se mogućnost izrade vrlo složenih oblika, mogućnost spajanja dijelova tijekom same izradbe, smanjenje troškova naknadne obrade dijelova, dimenzijska stabilnost pri ekstremnim uvjetima, a tu je i mogućnost dizajniranja svojstava, odnosno mogu se postići neuobičajene kombinacije svojstava kao što su krutost, čvrstoća, tvrdoća, električna i toplinska vodljivost, antikorozivnost. [3,5]

Obzirom na grupu tehničkih materijala kompoziti mogu biti: metalno-metalni, metalno-keramički, metalno-polimerni, keramičko-polimerni, keramičko-keramički, polimerno-polimerni, polimerno-metalni. [4] Kompoziti su dakle složeni materijali sastavljeni od najmanje dva materijala iz tri osnovne skupine materijala pa se temeljna podjela kompozitnih materijala svodi na metalne, keramičke i polimerne kompozite. [5]

Osnovni konstituenti kompozita su matrica i ojačalo od kojih svaki ima određenu funkciju. Osim podjele kompozitnih materijala s obzirom na materijal matrice (navedeno gore) postoji još i podjela obzirom na oblik ojačala: kompoziti s česticama, kompoziti ojačani vlaknima te strukturni kompoziti koji se dalje dijele na laminate i sendvič konstrukcije (slika 1). [4]



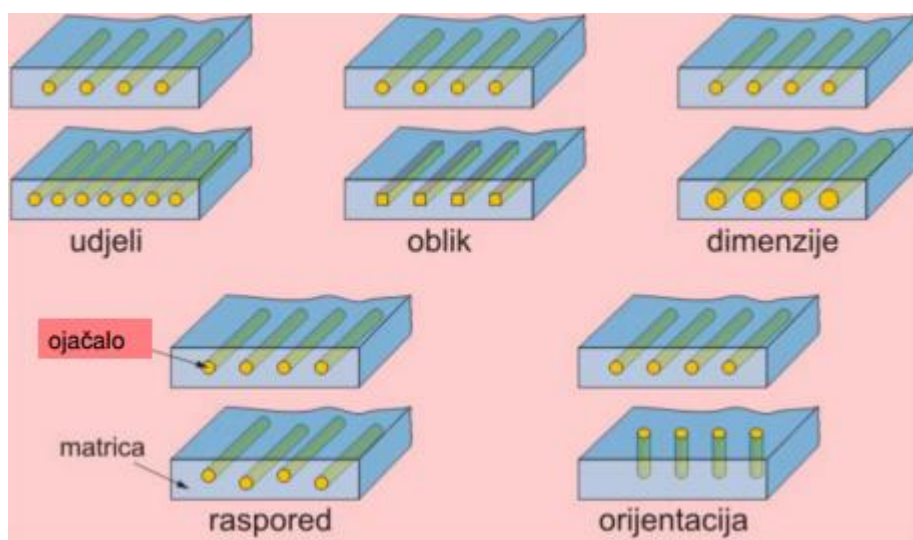
**Slika 1. Osnovni tipovi kompozita: a) kompozit s česticama, b) kompozit s vlaknima, c) slojeviti kompozit [4]**

Matrica, odnosno osnova kompozitnog materijala obično je kontinuirana i okružuje ostale, disperzirane faze. Zadaća matrice je da drži ojačala zajedno te da ih štiti od vanjskih utjecaja poput mehaničke abrazije ili različitih kemijskih reakcija potencijalno uzrokovanim nepogodnim okolnim medijem. Takve bi interakcije mogle izazvati tečenje na površini te pojavu pukotina. Kako bi se navedeno spriječilo, matrica ima važnu funkciju u raspodjeli opterećenja. Materijali matrice obično su žilavi i duktilni pa prenose opterećenja na vlakna i onemogućavaju da pukotine od prekinutih vlakana napreduju kroz cijeli kompozit. Matrica također treba biti čvrsta i pridonositi ukupnoj čvrstoći kompozita. [4]

Ojačala su nosivi elementi kompozita te im je osnovna zadaća da osiguraju visoku čvrstoću, visoki modul elastičnosti te da daju otpornost na trošenje. [6]

Vrlo je važno da su adhezijske veze između matrice i ojačala dostatne da umanje izvlačenje vlakana. Čvrstoća povezivanja bitan je zahtjev u izboru kombinacije matrica - vlakno jer će čvrstoća kompozita u velikoj mjeri ovisiti o tim vezama koje trebaju ostvariti maksimalni prijenos naprezanja sa slabe matrice na jaka vlakna. [4]

Ukupno će ponašanje kompozitnog materijala također ovisiti o: svojstvima matrice i ojačala, veličini i raspodjeli konstituenata, volumnom udjelu konstituenata, obliku konstituenata te prirodi i jakosti veze među konstituentima (slika 2). [4]



**Slika 2.      Prikaz strukture kompozita s različitim udjelima, oblikom, dimenzijama, rasporedom i orijentacijom vlakana [6]**

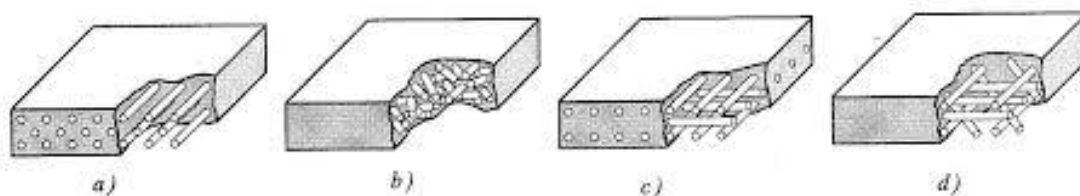
## 2.1. Vlaknima ojačani kompoziti

Kod vlaknima ojačanih kompozita do izražaja dolazi poboljšanje žilavosti, čvrstoće i krutosti, a uslijed ugradnje čvrstih, krutih i krhkih vlakana u mekaniju, duktilniju matricu povećava se omjer čvrstoća/gustoća. Materijal matrice prenosi opterećenja na vlakna te ona nose veći dio opterećenja. Efikasnost ojačanja najveća je kod kompozita s vlaknima, ali znatno ojačanje ovih kompozita moguće je jedino ako je veza vlakno-matrica jaka. [4]

Vlaknasta ojačala dijele se prema promjeru i karakteru u tri skupine: viskeri, vlakna i žice.

Viskeri su vrlo tanke niti keramičkih monokristala visoke čistoće koji imaju ekstremno velik omjer duljina/promjer. Posljedica malih dimenzija je veliki udio pravilnosti kristalne građe, stoga gotovo nema mogućnosti tečenja što vodi do izuzetno visoke čvrstoće. Viskeri mogu biti od grafita, silicij-grafita, silicij-nitrida i aluminijskoksida. Negativna strana ovih materijala je teško ugrađivanje viskera u matricu te visoka cijena. [4]

Vlakna su polikristalna ili amorfna te imaju mali promjer. Visoka mehanička svojstva vlakana rezultatu su snažnih međuatomskih sila koje vladaju u materijalima niskog atomskog broja i male gustoće, npr. C, B, Al, Si. Materijali vlakana mogu biti napravljeni samo od tih elemenata ili međusobnih spojeva ili pak spojeva s kisikom i dušikom (aramid, staklo, ugljik, bor, aluminijskoksidi i silicij-karbid). [7] Razlikuju se prema vrsti, duljini, promjeru, orijentaciji i hibridizaciji. [6] Raspored vlakana u matrici može biti različit (slika 3), a isti bitno utječe na mehanička svojstva.



**Slika 3. Načini rasporeda vlakana u matrici: a) kontinuirana jednosmjerna vlakna, b) slučajno usmjerena diskontinuirana vlakna, c) ortogonalno raspoređena vlakna, d) višesmjerno usmjerena vlakna [4]**

Kontinuirano, jednosmjerno raspoređivanje vlakana uzrokuje anizotropnost svojstava na način da su svojstva povoljnija u smjeru vlakana. Čvrstoća u smjeru vlakana je maksimalna dok je u smjeru okomitom na vlakna minimalna. Jednosmjerni raspored vlakana koristi se kod izrade proizvoda promišljenih anizotropnih svojstava, odnosno ako je određeni konstrukcijski element longitudinalno opterećen u smjeru orijentacije vlakana te se u tom, uzdužnom smjeru mogu postići značajne vrijednosti čvrstoće i krutosti. Kod slučajno usmjerenih, diskontinuiranih vlakna krajevi svakog vlakna nose manje opterećenja nego srednji dio vlakna pa je predviđanje mehaničkih svojstava nezgodno. Kratka vlakna pozitivno utječu na homogenost mehaničkih svojstava, ali postoje ograničenja u efikasnosti ojačavanja. [4]

### **2.1.1. Predviđanje svojstava vlaknima ojačanih kompozita**

Određivanje mehaničkih svojstava polimernih i kompozitnih materijala složenije je od određivanja istih na metalnim materijalima s izotropnim svojstvima. Mehanizmi očvrnuća koji vrijede za homogene metalne legure u pravilu su teško primjenjivi na kompozite. Kao što je prethodno navedeno, kompoziti se komponiraju tako da se dobije željena kombinacija svojstava koja se ne može postići uobičajenim metodama utjecanja na mikrostrukturu. [4]

Mehanička svojstva kompozitnih materijala određuju se eksperimentalno, a jedna od najčešćih i najjednostavnijih metoda izračuna svojstava je zakon miješanja koja u engleskoj terminologiji ima naziv *rule of mixtures*. Kako bi ova numerička metoda bila relevantna, vrijede neke osnovne pretpostavke pri postavljanju izraza. Pretpostavke obuhvaćaju idealnu vezu između ojačala i matrice, odsutnost šupljina u kompozitu te isključenje lokalne koncentracije naprezanja, odnosno ne razmatraju se lokalni efekti. [7]

Zakonom miješanja može se točno predvidjeti električna i toplinska vodljivost vlaknima ojačanog kompozita u smjeru vlakana ako su ista jednosmjerna i kontinuirana. Također se prema jednadžbi (1) predviđa gustoća kompozita:

$$\rho_c = V_m \rho_m + V_f \rho_f \quad (1)$$

gdje je:

$\rho_c$  – gustoća kompozita,  $\text{g cm}^{-3}$ ,

$V_m$  – volumen matrice,  $\text{cm}^3$ ,

$\rho_m$  – gustoća matrice,  $\text{g cm}^{-3}$ ,

$V_f$  – volumen vlakna,  $\text{cm}^3$ .

$\rho_f$  – gustoća vlakna,  $\text{g cm}^{-3}$ .[4]

Modul elastičnosti se za kompozitne dijelove kod kojih opterećenje djeluje paralelno s kontinuiranim jednosmjernim vlaknima može odrediti prema jednadžbi:

$$E_c = V_m E_m + V_f E_f \quad (2)$$

gdje je:

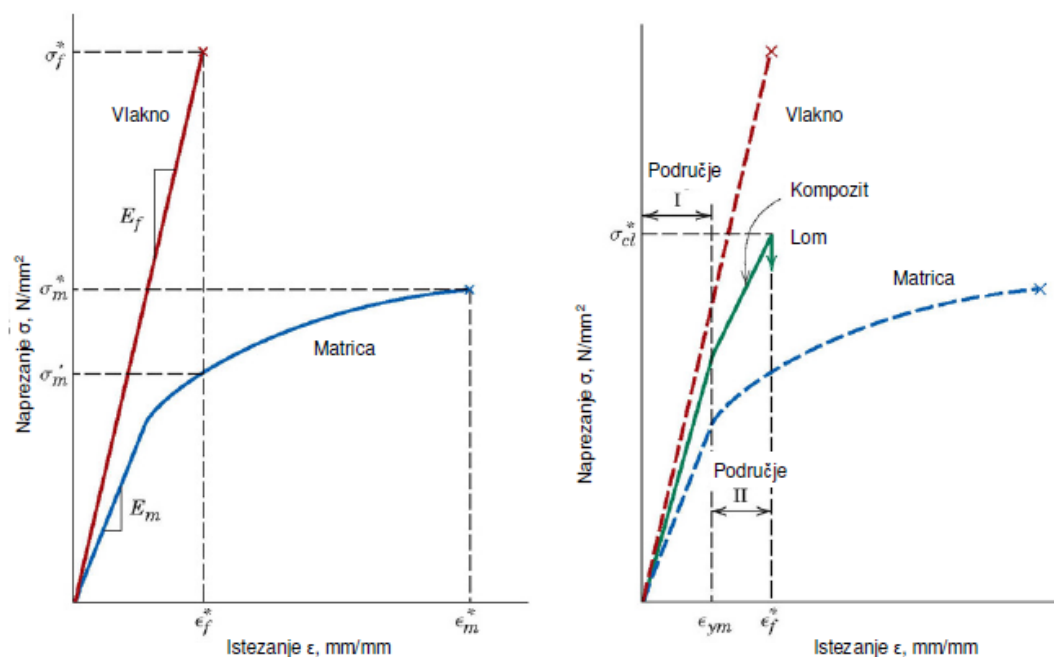
$E_c$  – modul elastičnosti kompozita, MPa,

$E_m$  – modul elastičnosti matrice, MPa,

$E_f$  – modul elastičnosti vlakna, MPa.

U slučaju okomitog djelovanja opterećenja na smjer vlakana, komponente djeluju neovisno jedna o drugoj, a modul elastičnosti može se predvidjeti izrazom (3):

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (3)$$



**Slika 4. Dijagram naprezanje-istezanje vlaknima ojačanog kompozita [6]**

Duktilna matrica s modulom elastičnosti  $E_m$ , te čvrsto vlakno modula elastičnosti  $E_f$  prikazano je na slici 4. Kompozit sastavljen od obje komponente dati će modul elastičnosti vrijednosti između  $E_m$  i  $E_f$  prema formulama navedenima gore. Također se iz dijagrama može uočiti da će pojava prvih pukotina u kompozitnom materijalu biti pri vrijednosti granice razvlačenja matrice, dok se lom istog događa pri puknuću vlakana.

Čvrstoća kompozita ovisi o vezama između vlakana i matrice te je ograničena deformiranjem matrice, stoga je eksperimentalno utvrđena čvrstoća gotovo uvijek manja od one predviđene zakonom miješanja. Ponašanje kompozita pri udaru ili umoru materijala te dugotrajnom statičkom opterećenju utvrđuje se teže nego vlačna čvrstoća. [4]

### 2.1.2. Karakteristike vlaknima ojačanih kompozita

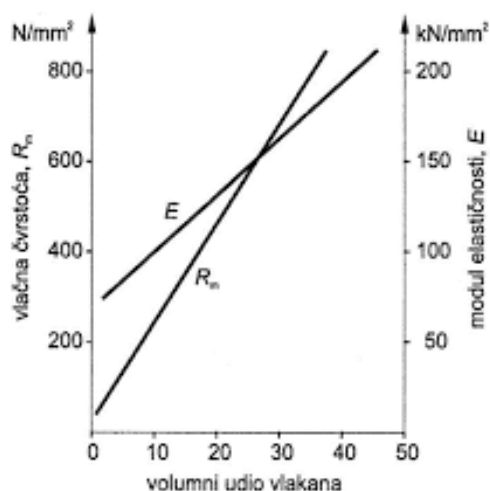
#### 2.1.2.1. Omjer „duljina-promjer“

Kontinuirana, dugačka vlakna koja vode do najboljih svojstava često se teško proizvode te se također teško ugrađuju u matricu. Diskontinuirana vlakna s velikim omjerom „duljina-

promjer“ znatno se lakše ugrađuju u matricu, a svojstva takvog kopozita su izotropna te posjeduju visoku krutost i čvrstoću. [4]

#### 2.1.2.2. Volumni udio vlakana

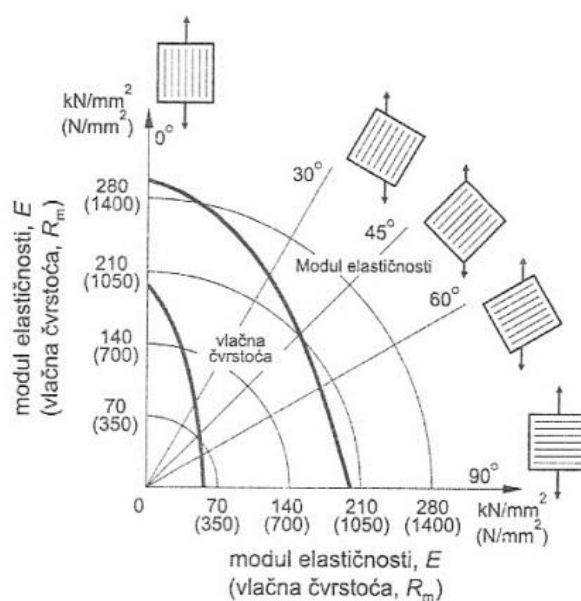
Veći volumni udio vlakana vodi do povišenja čvrstoće i krutosti kompozita (slika 5). Gornja granica od oko 40 % određena je sposobnošću, odnosno mogućnošću da se vlakna okruže materijalom matrice.



**Slika 5. Utjecaj volumnog udjela vlakana bor-silicij-karbid („Borsic“) na svojstva ojačanog kompozita [4]**

#### 2.1.2.3. Usmjerenost vlakana

Optimalna krutost i čvrstoća jednosmjernih vlakana postiže se kada je opterećenje paralelno s vlaknima (slika 6). Međutim, svojstva kompozita mogu biti vrlo anizotropna pa se umjesto u jednom smjeru vlakna mogu polagati ortogonalno ili pod nekim drugim kutom. Time se žrtvuje maksimalna čvrstoća, ali su svojstva kompozita jednoličnija. [4]



**Slika 6. Utjecaj usmjerenja vlakana obzirom na naprezanje za Ti-leguru ojačanu vlaknima bora [4]**

#### 2.1.2.4. Svojstva vlakana

Kao materijali za vlakna preferiraju se čvrsti, kruti i lagani materijali koji također trebaju imati visoko talište. Nadalje, preferiraju se materijali visokog specifičnog modula elastičnosti (4) ili visoke specifične čvrstoće (5):

$$\text{Specifični modul elastičnosti} = \frac{E}{\rho} \quad (4)$$

$$\text{Specifična čvrstoća} = \frac{R_m(R_e)}{\rho} \quad (5)$$

gdje je:

$E$  – Youngov modul elastičnosti MPa,

$\rho$  – gustoća,  $\text{g cm}^{-3}$ ,

$R_m$  ( $R_e$ ) – vlačna čvrstoća (granica rastezljivosti), MPa.

Najviši specifični modul elastičnosti imaju materijali niskog atomskog broja te oni koji imaju kovalentne veze kao što su grafit i bor. Navedeni elementi također imaju visoku čvrstoću i visoko talište, ali su suviše krhki i reaktivni da bi se koristili zasebno u kompozitnim materijalima. [4]

„Kevlar“, komercijalni naziv za jedan od aromatskih poliamidnih polimera, ima visoku čvrstoću budući da sadrži benzenski prsten te izvanredna mehanička svojstva, iako je niskog tališta. Staklo i materijali kao što je  $Al_2O_3$  imaju malu gustoću te uslijed toga veliku specifičnu čvrstoću i specifični modul elastičnosti. Berilij i volfram su metali visokog modula te su zahvaljujući tomu atraktivni za pouzdanu primjenu. Viskeri imaju najvišu čvrstoću i krutost, diskontinuirani su te im je proizvodnja komplicirana i skupa. [4]

#### 2.1.2.5. Svojstva matrice

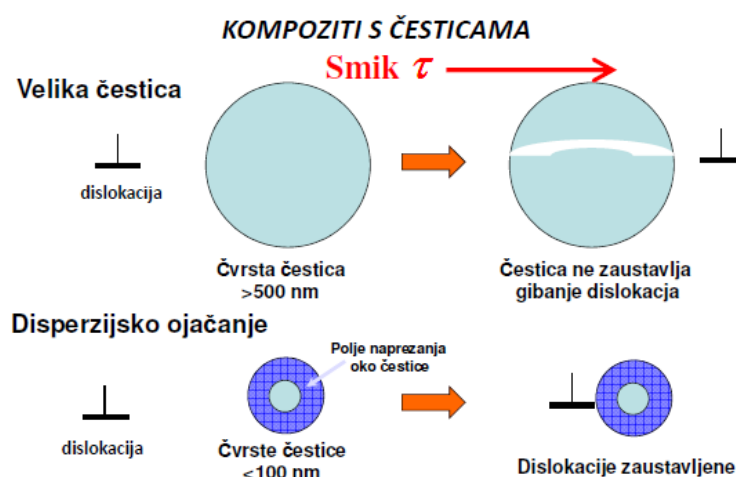
Osim što su materijali matrice žilavi i duktilni radi prenošenja opterećenja na vlakna, važno je da se pri izboru materijala matrice uzmu u obzir i adhezijska svojstva, kao i otpornost na pojavu mikropukotina te otpornost na umor. [3,7]

U krajnjoj liniji na prikladnost matrice utječe talište. Polimeri se mogu primjenjivati do maksimalne temperature 80 °C za nezasićene poliesterske smole te do 315 °C za poliamide. Metalne matrice dopuštaju više radne temperature. [4]

## 2.2. Kompoziti s česticama

Kompoziti s česticama strukturom nalikuju na dvofazne disperzijski ojačane metalne legure. U mekanoj i duktilnoj matrici nalaze se jednolično raspoređene, tvrde i krhke čestice. Obzirom na veličinu čestica i način na koji čestice utječu na svojstva kompozita, kompoziti s česticama dijele se u dvije velike skupine: kompozite s disperzijom i kompozite s velikim česticama. [4]

Veličina čestica kod disperzijom ojačanih kompozita vrlo je mala, promjer čestica iznosi 10 do 250 nm. Sprječavanjem gibanja dislokacija čestice vode do efekta ojačavanja (slika 7). Kako bi se efekt postigao potrebna je malo, do 15 %, disperziranog materijala. [4]



**Slika 7. Gibanje dislokacija kod kompozita s velikim česticama i kompozita s disperzijom [6]**

Na slici 7 prikazano je gibanje dislokacija u kompozitu s velikim česticama te u kompozitu s disperzijom. Nailaskom na česticu dislokacija ju može odrezati ili zaobići. Za zaobilaženje dislokacija potrebna je veća količina energije što vodi do povećanja čvrstoće materijala.[9] Pri sobnoj temperaturi disperzijom ojačani kompoziti nisu čvršći od dvofaznih metalnih legura. Međutim, čvrstoća kompozita postupno se smanjuje s povišenjem temperature budući da do katastrofalnog omekšavanja ne dolazi pri pregrijavanju, porastu zrna ili povećanju disperzirane faze. [4]

Svojstva disperzijom ojačanih kompozita mogu se optimirati uzimajući u obzir sljedeće:

- disperzirana faza treba biti djelotvorna zapreka smicanju,
- materijal dispergenta mora biti optimalne veličine, oblika i udjela,
- materijal dispergenta treba biti što manje topljiv u materijalu matrice te ne smije dolaziti do kemijskih reakcija između dispergenta i matrice,
- između matrice i dispergenta treba biti dobra povezanost. [4]

Kompoziti s velikim česticama proizvode se u cilju postizanja takvih kombinacija svojstava kojima nije primarna svrha osiguranje čvrstoće. Velikim česticama promjer je veći od  $1,0 \mu\text{m}$  te ne sudjeluju direktno u sprječavanju gibanja dislokacija. [4]

### 2.3. Kompoziti s polimernom matricom

Kompoziti s polimernom matricom sastavljeni su od polimerne smole kao matrice i vlakana kao komponente za ojačavanje. Ovi kompoziti rabe se u najvećoj mogućoj raznolikosti obzirom na količinu, svojstva pri sobnoj temperaturi, lakoću proizvodnje te cijenu.

Duromeri koji se koriste kao materijali matrice mogu biti:

- poliesterske smole,
- vinilesterske smole,
- epoksidne smole,
- fenolne smole. [4]

Najraširenije i najjeftinije polimerne smole su poliesteri i vinil esteri. Ovi se materijali prvenstveno upotrebljuju kod staklenim vlaknima ojačanih kompozita. Epoksidne smole znatno su skuplje te su često neprikladne za komercijalnu primjenu. [4] Prednosti i nedostaci poliesterske, vinilesterske i epoksidne smole dani su tablicom 1.

Obzirom na prevladavajuću ulogu vlakana kao ojačala kod polimernih kompozita razlikuju se:

- staklenim vlaknima ojačani kompoziti,
- ugljičnim vlaknima ojačani kompoziti,
- aramidnim vlaknima ojačani kompoziti,
- ostali vlaknasti materijali za ojačanje. [4]

Budući da je ispitivani kompozit ojačan staklenim vlaknima, dana su samo svojstva staklenih vlakana.

**Tablica 1. Pregled svojstava duromernih materijala matrice [8]**

| Materijal matrice | Prednosti                                                                                                                                                                                                                                                   | Nedostaci                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poliester         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• jednostavna za upotrebu</li> <li>• cijena</li> </ul>                                                                                                                                                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• umjerena mehanička svojstva</li> <li>• visoke emisije plinova tijekom skrućivanja u otvorenim kalupima</li> <li>• visoke vrijednosti stezanja prilikom skrućivanja</li> <li>• limitiran vijek trajanja proizvoda</li> </ul> |
| Vinilester        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• visoka otpornost na kemijske utjecaje</li> <li>• visoka otpornost na eksploatacijske utjecaje</li> <li>• bolja mehanička svojstva od poliesterskih smola</li> </ul>                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• visok udio stirena</li> <li>• viša cijena u odnosu na poliesterske</li> <li>• visoke vrijednosti stezanja prilikom skrućivanja</li> <li>• za bolja mehanička svojstva potreban „post cure“ proces</li> </ul>                |
| Epoksi            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• visoka mehanička i toplinska svojstva</li> <li>• visoka otpornost na prodor medija</li> <li>• niske vrijednosti skupljanja kod skrućivanja</li> <li>• uporabne temperature 140°C (vlažno), 220°C (suho)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• skuplji od vinilestera</li> <li>• zamješavanje komponenti</li> <li>• skloniji koroziji</li> </ul>                                                                                                                           |

### 2.3.1. Staklenim vlaknima ojačani polimerni kompoziti

Staklenim vlaknima ojačan polimerni kompozit proizvodi se u najvećoj količini, a primjeri primjene su raznoliki: kućišta vozila, trupovi plovila, cijevi, spremnici, industrijski podovi. Polimer ojačan staklenim vlaknima sastoji se od kontinuiranih ili diskontinuiranih staklenih vlakana koja se nalaze u polimernoj matrici. [4]

Stakleno ojačanje je najvažnije punilo poliestera jer je ono nosilac mehaničkih svojstava dok je poliester zapravo vezivni materijal. [1]

Sva se kontinuirana vlakna izrađuju vučenjem, a zatim se taljevina oblikuje ekstrudiranjem kroz nekoliko tisuća rupica promjera 0.793 mm do 3,175 mm. Dok su još viskoviskozna, vlakna se brzo, fino obrađuju vučenjem i zatim skrućuju. Promjeri vlakana kreću se od 3  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$ . [8]

Drugi način proizvodnje je oblikovanje staklenih kuglica iz taljevine stakla. Promjer kuglica je 2 do 3 cm. Kuglice se ponovno tale te se iz taljevine oblikuju staklena vlakna. Ovim se načinom proizvodnje dobivaju vlakna visoke čvrstoće. [8]

Staklo je popularan materijal za ojačavanje iz nekoliko razloga:

- lako ga se iz rastaljenog stakla izvlači u obliku visokočvrstih vlakana,
- lako ga se dobavlja te se korištenjem brojnih tehnika proizvodnje kompozita ekonomično mogu proizvoditi staklenim vlaknima ojačani kompoziti,
- budući da su vlakna relativno čvrsta, kada ih se uloži u matricu dobiva se kompozit vrlo visoke specifične čvrstoće,
- kombinacijom s različitim polimerima postiže se kemijska inertnost što daje kompozite korisne za primjenu u različitim korozivnim sredinama. [4]

Staklena vlakna svrstavaju se u dvije kategorije. U prvu spadaju vlakna opće primjene i niske cijene, a druga kategorija su vlakna za specijalne primjene. Više od 90 % vlakana je za opću primjenu i to su E-stakla približnog sastava: 54 %  $\text{SiO}_2$ , 14 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 22 %  $(\text{CaO}+\text{MgO})$ , 10 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ . S-staklo je drugačijeg sastava i boljih mehaničkih svojstava. [3,7]

Oznake staklenih vlakana (podjela prema sastavu i svojstvima):

- E – niska električna provodljivost
- C – kemijska postojanost
- S – visoka čvrstoća
- M – visoki modul rastezljivosti
- A – alkalijsko staklo. [4]

Postoji nekoliko problema obzirom na ovu skupinu materijala. Usprkos visokoj čvrstoći vlakna nisu kruta te ne mogu pružiti krutost koja je potrebna za neke primjene (npr. zrakoplovi, mostovi). Većina staklenim vlaknima ojačani kompoziti imaju temperaturu

primjene do 200 °C jer pri višoj temperaturi većina polimera počinje teći te gube mehanička svojstva. Temperatura primjene može se povisiti do 300 °C primjenom visokočvrstog rastaljenog silicijeva dioksida za vlakna i visokotemperaturnih polimera kao što su polimidne smole. [4]

### 3. KEMIJSKA POSTOJANOST MATERIJALA

#### 3.1. Definicija kemijske postojanosti

Općenito, kemijska postojanost materijala ili korozijska otpornost definira se kao sposobnost materijala da se suprostavi razaranju uslijed fizikalnih ili kemijskih promjena izazvanih djelovanjem okolnog medija (plina, kapljevine ili krutih agresivnih čestica). [10]

Korozija dolazi od latinske riječi *corrode* što znači oglodati, nagristi. Pod pojmom korozije podrazumijeva se reakcija materijala s njegovom okolinom koja uzrokuje mjerljive ili vidljive promjene materijala i može dovesti do korozijskog oštećenja. (DIN 50 900)

Iako se pojam korozije primarno odnosi na metale i legure, korozivnom razaranju podliježu i nemetali (beton i druge vrste građevinskog materijala, staklo, keramika) te tvari organskog podrijetla (plastične mase, drvo, premazi, tekstil i dr.).

Polimeri su, kao organski spojevi, osjetljivi na djelovanje različitih otapala.

Korozijska postojanost procjenjuje se i mjeri preko:

- gubitka mase (debljine) i volumena,
- promjene mehaničkih i ostalih svojstava tijekom korozijskog djelovanja,
- opažanja pojava optičkih oštećenja ili strukturnih promjena u nutrini presjeka kao i na druge načine. [10]

Korozija, za razliku od trošenja koji je fizikalni proces degradacije materijala, opisuje kemijski utjecaj medija na materijal, a vrste kemijskih reakcija koje se pritom mogu odvijati su sljedeće:

1. redoks reakcije
2. kompleksne reakcije (reakcije supstitucije, protolitičke reakcije, reakcije taloženja i otapanja)
3. reakcije disocijacije i asocijacije molekula, atoma ili iona. [10]

### 3.2. Difuzijski procesi

#### 3.2.1. Brownovo gibanje

Tekućine i plinovi sastoje se od čestica, atoma ili molekula koje se mogu slobodno kretati. [12] Sva tijela, velika i mala, izložena su neprestanom bombardiranju molekula plina. Promatra li se učinak tih sudara na velikom tijelu, npr. na metalnoj kugli, učinak tih sudara je uravnotežen, odnosno u svakom trenutku jednak je broj udara čestica s jedne i druge strane kugle, a ukupna sila na tijelo jednaka je nuli. Kod malih tijela to nije slučaj međutim ako se sudari promatraju preko srednje vrijednosti u nekom vremenskom intervalu može se uspostaviti ravnoteža. [13]

Promatraju li se kraći vremenski intervali, na malo tijelo djeluje efektivna sila. Efektivna sila suma je sila svih čestica koje udaraju tijelo u tom vremenskom intervalu. Ta sila mijenja smjer djelovanja i jačinu pa se zove i nasumična sila. Kretanje koje je posljedica nasumične sile naziva se brownovo gibanje. Brownovo gibanje univerzalna je pojava do koje dolazi uvijek kada se čestica manjih dimenzija nalazi u kontaktu s nekim termodinamičkim sustavom i putem kojeg se može prenositi kinetička energija. Konačni efekt djelovanja nasumičnih sila je da se čestica nasumično giba te je ukupni prijeđeni put od početnog položaja proporcionalan korijenu vremena ( $\sqrt{t}$ ), gdje je  $t$  vrijeme promatranja. [13]

#### 3.2.2. Difuzija

Difuzija (*lat. diffusio*: širenje, rasprostiranje, raspršenje) je prijenos kemijskih tvari u plinovima, kapljevinama i čvrstim tvarima. Nastaje zbog razlike u koncentracijama koje se spontanom toplinskim gibanjem čestica izjednačuju. Za razliku od plinova i

kapljevina, gdje toplinsko gibanje čestica (molekula, iona, koloidnih čestica) uzrokuje međusobno miješanje dviju ili više tvari, u čvrstim tvarima atomi i ioni difuzijom mijenjaju mjesta u kristalnoj rešetci. Difuzija je najbrža u plinovima, sporija u kapljevinama, a najsporija u čvrstim tvarima. Brzina difuzije neke tvari u danom smjeru proporcionalna je njezinu koncentracijskom gradijentu (1. Fickov zakon difuzije), a općenito se povećava s porastom temperature (jer se čestice gibaju brže) i smanjuje s porastom gustoće. Kapljevine različitih molekularnih masa koje se međusobno mogu miješati (na primjer voda i alkohol) difundirat će jedna u drugu.

Difuzija, miješanje kemijskih tvari, odvija se bez ikakvog vanjskog utjecaja. Ta se pojava zbiva uslijed gibanja molekula koje, zbog svoje brzine, prodiru u susjedne tvari. U tehnici se difuzija koristi za odjeljivanje plinova različitih molekularnih masa, a isto tako i za dobivanje izotopa. Plinovi vrše difuziju, to jest difundiraju u krute tvari, pa se ta difuzija naziva adsorpcija. Difuzija plinova u tekućine naziva se apsorpcija. [14]

### 3.2.2.1. I. Fickov zakon

Većina difuzijskih procesa je nestacionarna, što znači da se tok difuzije i koncentracijski gradijent u nekoj određenoj točki u materijalu mijenjaju s vremenom. [10]

Neka otopina ili suspenzija karakterizirana je koncentracijom (brojem) čestica u trodimenzionalnom prostoru. Osim položaja čestica, koncentracija neke otopine funkcija je vremena te se opisuje izrazom (6):

$$\frac{\Delta c}{\Delta V} = c(x, y, z, t) \quad (6)$$

Tok (*eng.flux*) predstavlja broj atoma, grama ili mola tvari koji prolaze kroz jediničnu površinu u jedinici vremena. Tok čestica kroz plohu okomitu na x-os jednak je koncentraciji čestica pomnoženoj sa srednjom vrijednošću brzine u tom smjeru:

$$j_x = c (v_x) \quad (7)$$

Ako se čestice gibaju nasumično, onda je broj čestica koje prođu kroz ravninu (kretajući se prema negativnom smjeru x-osi) proporcionalan gustoći čestica neposredno uz ravninu (npr. u položaju  $x + dx/2$ ). Obrnuto, kretanja u desnom smjeru moraju biti proporcionalna gustoći na lijevoj strani ravnine ( $x - dx/2$ ) pa se tok može pisati:

$$j_x \partial x = D \left[ c \left( x - \frac{dx}{2} \right) - c \left( x + \frac{dx}{2} \right) \right] \approx -D \frac{\partial c}{\partial x} \partial x$$

to jest

$$j_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8.a)$$

gdje je

$j_x$ - tok čestica (može se još označiti sa  $N$ ),

$\frac{\partial c}{\partial x}$  – gradijent koncentracije,

$D$  – difuzijski koeficijent ili difuznost u  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . [12]

Jednadžba (8) predstavlja Prvi Fickov zakon koji daje ovisnost toka čestica o gradijentu koncentracije, gdje je  $D$  koeficijent difuzije ovisan o vrsti čestica koje se gibaju i sredstvu u kojem se difuzija odvija. [14]

### 3.2.2.2. II. Fickov zakon

Čestice se ne moraju gibati u pravcu x-osi pa drugi način pisanja 1. Fickovog zakona glasi:

$$\vec{j} = -D \nabla c \quad (8.b)$$

gdje  $\nabla$  predstavlja gradijent.

Budući da čestice tijekom gibanja iz jednog područja u drugo niti nastaju niti nestaju, vrijedi zakon o očuvanju:

$$\frac{dc}{dt} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (9)$$

Supstitucijom toka iz (8.b) u (9) dobiva se:

$$\frac{dc}{dt} = D \nabla^2 c \quad (10)$$

Jednadžba (10) parcijalna je diferencijalna jednadžba poznata kao II. Fickov zakon koja daje ovisnost promjene koncentracije čestica s vremenom o drugoj derivaciji koncentracije po koordinati u smjeru u kojem se proces difuzije odvija. [12]

### 3.2.2.3. Arrhenius jednadžba

Fickovi zakoni vrijede u najjednostavnijem slučaju kada je koeficijent difuznosti neovisan o sastavu. Međutim, isti koeficijent može ovisiti o temperaturi, strukturi polimera te veličini i aktivitetu difundirajuće molekule. Kada  $D$  ovisi o temperaturi može se opisati sljedećom jednadžbom:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (11)$$

gdje je:

$D$  – difuznost,  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,

$D_0$  – difuzijska konstanta materijala (faktor frekvencije),  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,

$Q_p$  – energija aktiviranja, J,

$R$  – plinska konstanta,  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ,

$T$  – temperatura, K. [10]

## 3.3. Kemijska postojanost keramike i stakla

Keramički se materijali, u usporedbi s metalnima i polimernima, smatraju kemijski postojanima.

Između pojedinih grupa keramičkih materijala (silikatna, oksidna i neoksidna keramika) postoje značajne razlike u ponašanju u uvjetima korozivne okoline. Kemijska postojanost materijala anorganskog podrijetla općenito ovisi o: njihovom kemijskom i mineraloškom sastavu, strukturi i poroznosti, ali i o svojstvima i sastavu agresivnog medija, brzini kretanja medija te temperaturi i tlaku okoline. [10]

Staklo je hidrofilno te je u primjeni najčešće izloženo djelovanju vode i pare iz zraka. Sva stakla imaju molekulni sloj vlage na površini, a kada se taj sloj poveća dolazi do pojave zamućenja i destrukcije površine stakla.

Djelovanjem vode i vlage iz okoline najprije dolazi do hidratacije i hidrolize silikata. Razlikuju se dvije faze korozije. Prva faza je ionska izmjena iona alkalija i/ili zemnoalkalija iz stakla te  $H^+$  iona iz korozivne otopine. Nakon izluživanja alkalija i/ili zemnoalkalija, površinski sloj ostaje obogaćen sadržajem  $SiO_2$  (u slučaju silikatne keramike). Taj je, koloidni sloj silika gela, poželjan jer sprječava daljnje prodiranje korozivnog medija. Koloidni sloj ostaje na površini, a ioni ekstrahirani iz stakla odlaze u okolnu otopinu ili se nagomilavaju na površini stakla. Izlučeni alkali i zemnoalkali reakcijom s vodom tvore lužnate otopine te u drugoj fazi korozijskog procesa dolazi do razaranja veza između silicija i kisika što vodi prema kongruentnom otapanju stakla. [10]

Kongruentno otapanje dominantan je mehanizam otapanja u lužnatim otopinama, a karakterizirano je potpunim otapanjem stakla koje nastaje nakon dugog vremena korozije. Ionska izmjena dominantan je mehanizam u većini kiselih otopina. Razlikuje se nekoliko kemijskih mehanizama korozije kristalnih i amorfni materijala (keramike i stakla), a to su: kongruentno otapanje uz jednostavnu disocijaciju, kongruentno otapanje uz kemijsku reakciju s otapalom, inkongruentno otapanje uz nastajanje kristalne faze kao produkta reakcije, inkongruentno otapanje uz nastajanje amorfni slojeva i ionska izmena.

Razaranje stakla djelovanjem vode određeno je, s jedne strane, brzinom hidrolize silikata, a s druge, brzinom difuzije produkata hidrolize kroz zaštitni sloj silika gela. Za određivanje hidrolitičke otpornosti stakla koriste se dvije metode koje se razlikuju prema načinu izluživanja topivih komponenti iz stakla. Metoda izluživanja s cijelim komadima stakla daje s gledišta eksploatacije daleko realnije podatke, ali je samo izluživanje vremenski jako dugo. Metoda s usitnjenim staklom određene granulacije daje brži rezultat zbog veće ukupne površine stakla. Ipak, za potpunu je karakterizaciju hidrolitičke otpornosti stakla potrebno provesti oba ispitivanja. Ispitivanja se provode pri točno određenom temperaturi i granulacijom praha te pri točno određenom vremenu ekstrahiranja. Izgled površine, pojava bijelih mrlja, hrapavosti, zamućenja može poslužiti kao kvalitativni pokazatelj hidrolitičke otpornosti. Kvantitativni pokazatelj hidrolitičke otpornosti može biti gubitak pojedinih

komponenta stakla koje se određuju kemijskom analizom otopine poslije tretiranja stakla vodom, promjena masa uzorka ili koncentracija izluženih alkalija iz stakla. Izluživanje stakla također se često opisuje Drugim Fickovim zakonom. Koeficijent difuzije  $D$  u tom slučaju predstavlja difuzivnost iona koji se mogu izlužiti. [10]

### 3.4. Kemijska postojanost polimera i kompozita

Kao što pod utjecajem okoline metali korodiraju, tako i polimerni materijali stare.

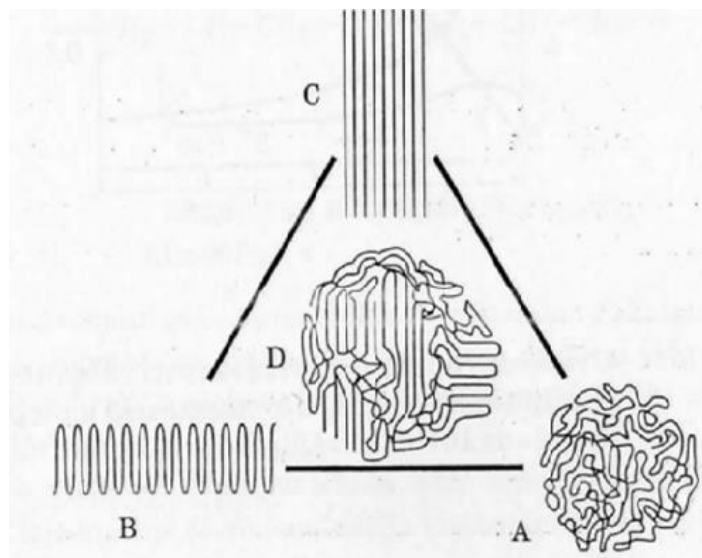
Polimerne tvari podložne su procesima dugotrajne i često ubrzane razgradnje. Razgradnjom polimera naziva se svaki proces kojim se umanjuju njegova uporabna svojstva, odnosno posljedica razgradnje je pogoršanje mnogih svojstava, od mehaničkih, toplinskih, kemijskih pa do promjene boje i izgleda. [10]

Ta dugotrajna razgradnja naziva se starenje. Starenje je ukupnost djelovanja svih nepovratnih kemijskih i fizikalnih procesa u materijalu tijekom vremena. (DIN 50035)

Starenje polimernih materijala obuhvaća različite fizikalne i kemijske procese, a neki od njih su:

- razgradnja polimera uz promjenu njihove strukture,
- deformacije i pojave sitnih pukotina,
- izlučivanje pigmenta i promjene boje,
- zamućenje prozirnih polimernih materijala,
- bubrenje i otapanje. [10]

Uslijed starenja dolazi do promjena veličine molekula (depolimerizacije), do molekulnog umreženja, promjena bočnih skupina te oksidacije. Veličina procesa ili vidljivo pogoršanje određenih svojstava ovisi o stupnju razgradnje kao i o prirodi kemijskih reakcija u tim procesima. U najširem smislu razgradnja je posljedica promjena u molekulnoj i nadmolekulnoj strukturi izazvana kemijskim ili fizikalnim utjecajem. U užem smislu razgradnja je kemijski proces kojim se mijenja konfiguracija molekule. [10]



**Slika 8. Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari: A) amorfno, B) savijeno-kristalno, C) izduženo-kristalno, D) amorfno kristalno područje. [10]**

Slikom 8 shematski je prikazana morfološka građa amornog, savijeno – kristalnog, izduženo – kristalnog te amorfno kristalnog područja. Intezitet razgradnog procesa ovisi o kemijskim i fizikalnim značajkama polimera. Općenito, amorfna područja puno se lakše razgrađuju uslijed manje uredene strukture koja je otvorenija i propusnija za kisik i agresivne plinove. [10]

Procesi razgradnje polimera mogu se odvijati u uvjetima proizvodnje, prerade, uporabe, oporabe i odlaganja. Sklonost i brzina razgradnje specifična je za svaku vrstu polimera, a također ovisi o okolini u kojoj se isti upotrebljava. Najčešće se radi o istodobnom ili uzastopnom djelovanju više faktora. Primjerice, tijekom prerade, polimer je izložen istodobnom utjecaju topline, kisika i mehaničkih naprezanja dok prilikom uporabe u prirodnoj okolini na polimer utječe kisik, ozon, vlaga, svjetlost itd.

Razgradni procesi uglavnom su nepoželjni, a posljedice su otvrdnjavanje, povećanje krhkosti, obojenost i općenito pogoršanje svojstava. Kako bi se razgradni procesi usporili, polimernom materijalu dodaju se razni stabilizatori: toplinski, antioksidansi, antiozonati ili ultravioletni stabilizatori. [10]

U novije vrijeme postoji i namjerna, izazvana razgradnja. Radi se o fotokemijskoj i biorazgradnji kojima se izaziva ubrzana razgradnja polimernih tvorevina po završetku

njihovog uporabnog vijeka. Određeni polimeri kemijskom se razgradnjom mogu prevesti u monomere (kemijska uporaba), a namjernim spaljivanjem polimera po završetku vijeka trajanja može se dobiti energija (energijska uporaba).

### 3.4.1. Bubrenje

U praksi se razlikuju tri tipa korozije obzirom na medij: korozija u kapljevitoj fazi, korozija u taljevinama i korozija uzrokovana plinovima. [10]

Kapljeviti mediji svrstavaju se u dvije kategorije, ovisno o promjeni koju izazivaju u materijalu, a to su: fizikalno aktivni mediji te kemijski aktivni mediji. Fizikalno aktivni medij ne izaziva reakciju s polimerom, a nastale promjene uglavnom su povratne. Kemijski aktivni mediji reagiraju s polimerom, a promjene su nepovratne. [10] Primjerice, pri sobnoj temperaturi voda je fizikalno aktivni medij, dok je pri povišenoj temperaturi iznad 80°C kemijski aktivni medij jer dolazi do hidrolitičkog cijepanja kovalentnih veza temeljnog lanca. [11]

Fizikalno aktivni medij razara sekundarne veze te povećava pokretljivost makromolekula. Zaostala naprezanja prisutna do tada u materijalu iščezavaju pa dolazi i do promjene svojstava: porasta elastičnosti i istežljivosti, ali i pada tvrdoće, čvrstoće te temperature prijelaza  $T_g$  (staklišta). [10]

U slučaju kada je fizikalno aktivni medij koji prodire u materijal voda, proces bubrenja naziva se još i hidratacija.

Bubrenje uslijed djelovanja organskih medija naziva se solvatacija.

Bubrenje polimera opisuje se stupnjem bubrenja  $\alpha$  koji se definira promjenom volumena ili mase polimera u nekom trenutku u odnosu na volumen ili masu polimera u definiranom početnom trenutku. Stupanj bubrenja iskazan je izrazom (12.a) i (12.b):

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (12.a)$$

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (12.b)$$

gdje su:

$V_0$  – volumen polimera prije bubrenja, g cm<sup>-3</sup>,

$m_0$  – masa polimera prije bubrenja, g,

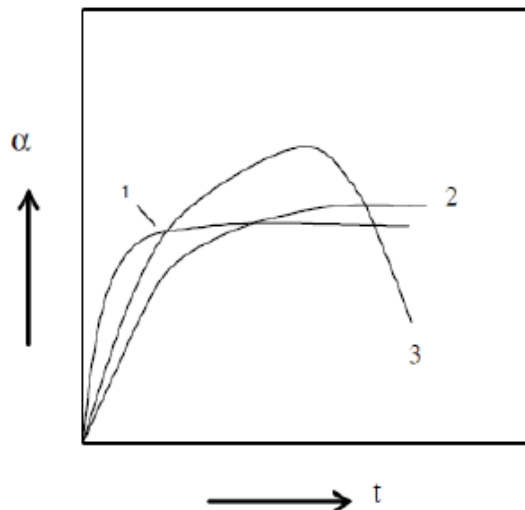
$V$  – volumen polimera nakon bubrenja, g cm<sup>-3</sup>,

$m$  – masa polimera nakon bubrenja, g.

U praksi se stupanj bubrenja može odrediti mjerenjem količine otapala koju apsorbira 1g polimera i računa se prema izrazu [11]:

$$\alpha_t = \frac{V_0 - V_t}{m} \quad (13)$$

Kinetika bubrenja predstavlja promjenu stupnja bubrenja s vremenom. Bubrenje može biti brzo, sporo i neograničeno (slika 9).



**Slika 9. Kinetika bubrenja: 1 - brzo bubrenje, 2 - sporo bubrenje, 3 - otapanje.**

[11]

Kao karakteristiku polimera treba odrediti ravnotežni stupanj bubrenja (vodoravni dio krivulja 1 i 2) jer se u protivnom može dobiti pogrešan uvid u svojstva ispitivanog sustava.

Kinetika bubrenja dana je izrazom (14):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha_{\infty} - \alpha_t) \quad (14)$$

gdje je:

$\alpha$  - stupanj bubrenja: količina otapala koju upije čvrsti polimer u  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ,

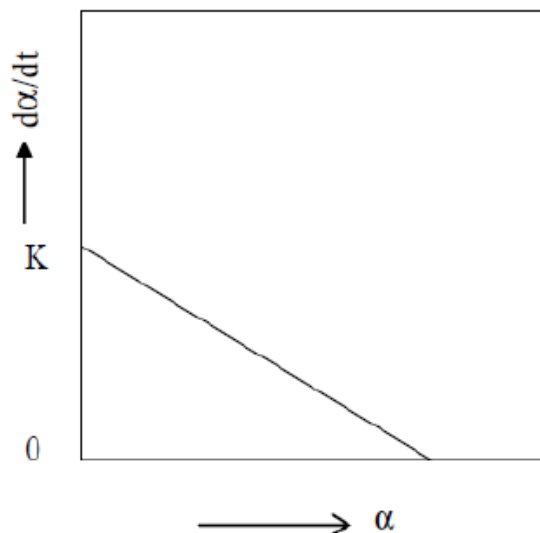
$A$  - konstanta ovisna o prirodi polimera,  $\text{s}^{-1}$ ,

$\alpha_{\infty}$  - maksimalni, ravnotežni stupanj bubrenja,  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ,

$\alpha_t$  - stupanj bubrenja u vremenu  $t$ ,  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$

$d\alpha/dt$  – predstavlja nagib tangente u svakoj eksperimentalno određenoj točki na krivulji.

Značajke  $A$  i  $\alpha_\infty$  karakteristične su za pojedini sustav polimer-otapalo, a ovise o okolnim uvjetima (temperaturi i otapalu). Određuju se iz grafičkog prikaza (Slika 10).



**Slika 10. Grafički prikaz ovisnosti  $d\alpha/dt = f(\alpha)$  [11]**

Spajanjem eksperimentalno definiranih točki dobiva se pravac definiran izrazom (14) koji, ljepše zapisan, glasi:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -A\alpha_t + A\alpha_\infty \quad (15)$$

što znači da se konstanta  $A$  određuje iz nagiba pravca, a iz odjsečka na koordinati  $K$  izračuna se ravnotežni stupanj bubrenja. [11]

### **3.4.2. Utjecaj sorpcije medija na mehanička svojstva polimernih materijala**

Promjena svojstava polimera u kontaktu s fizikalno ili kemijski aktivnim medijem prvenstveno ovisi o mogućnosti difuzije medija u polimer. Faze djelovanja medija na polimer su:

1. Sorpcija (adsorpcija) medija na površinu polimera,
2. Difuzija medija u polimer (apsorpcija),
3. Uzajamno djelovanje medija i polimera,
4. Difuzija reakcijskih produkata na površinu polimera,
5. Difuzija reakcijskih produkata s površine polimera u okolni medij.

Prethodno je navedeno da bubrenje pri apsorpciji u površinske slojeve može povećati modul elastičnosti, ali može se povećati i čvrstoća (radi se o tzv. efektu iscjeljivanja zbog napuštanja unutarnjih naprezanja, no ovaj je efekt ograničen samo na početni stadij djelovanja).

Od ostalih utjecaja sorpcije medija na mehanička svojstva ističu se sljedeći:

- pri sorpciji dolazi do gomilanja polarnih i vodikovih veza u polarnim polimerima čime posljedično dolazi do povećanja kohezijske energije između makromolekula,
- nakupine molekula medija u pukotinskim prostorima dovode do bubrenja i oštećenja,
- povećanje volumena uslijed difuzije vode (bubrenje) uzrokuje omekšavanje, pa čak i otapanje,
- zamrznuta unutarnja naprezanja oslobađaju se uslijed apsorpcije medija i mogu dovesti do stvaranja napuklina,
- strani uključci mogu u polimeru predstavljati pri prodiranju medija polazna mjesta za pojavu oštećenja,
- orijentiranja u polimeru dovode do anizotropne difuzije,
- sorpcija može uvjetovati orijentiranje i sređivanje makromolekula (sekundarna kristalizacija).

Kompozitni materijali pokazuju povećanu difuziju medija u odnosu na čistu smolu budući da su u kompozitu prisutni mikrokapilarni međupovršinski prostori na graničnim područjima polimer/ojačalo. Prodiranje medija ovisi o povezanosti matrice i ojačala, odnosno homogenosti strukture. Primjerice, uslijed djelovanja topline dolazi do nehomogenosti strukture izazvane tlačnim i vlačnim naprezanjima nastalima zbog različitog koeficijenta toplinske istezljivosti smole i ojačala. Nadalje, difundirani medij izaziva pojavu osmotskog tlaka, a to vodi do dodatnih naprezanja. [11]

#### 4. MATERIJALI ZA IZRADU KOMPOZITA I METODE ISPITIVANJA

##### 4.1. Poliesterska smola ojačana staklenim vlaknima sa i bez čestica jarosita

Kompozitni materijal na bazi poliesterske smole ojačan staklenim vlaknima i česticama jarosita kao punila napravljen je u sklopu diplomskog rada „Jarosit kao punilo za kompozite na bazi poliesterske smole“ Ivana Primorca. [3].

Za izradu kompozita korištene su sljedeće tvari:

- poliesterska smola Poliya gustoće  $1,21 \text{ g cm}^{-3}$ ,
- ubrzivač umreženja: Ketanok B180; COIM (Metil–etil–keton–peroksid),
- staklena vlakna,
- čestice jarosita.

Napravljene su četiri polimerne smjese koje su sadržavale poliestersku smolu, ubrzivač te 5, 10 i 20 % čestica jarosita. Referenti uzorak ne sadrži jarosit. Sve četiri tvorevine ojačane su tkanjima staklenih vlakana poslaganih u pet slojeva između kojih su naneseni slojevi polimernih smjesa.

Ukupni sastav svih uzoraka dan je tablicom 2.

**Tablica 2. Sastav kompozita na bazi poliesterske smole [3]**

| Oznaka ispitnog uzorka | Oznaka uzorka                         | Količina komponenti za izradu kompozita |                    |                   |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------|-------------------|
|                        |                                       | $m$ (PES*), g                           | $m$ (jarosit**), g | $w$ (ubrzivač), % |
| Uzorak 0               | PES+GF***                             | 200                                     | 0                  | 2                 |
| Uzorak 1               | PES+5 %<br>jarosita+ GF <sup>3</sup>  | 353,4                                   | 18,6               | 2                 |
| Uzorak 2               | PES+10 %<br>jarosita+ GF <sup>3</sup> | 200                                     | 22,2               | 2                 |
| Uzorak 3               | PES+20 %<br>jarosita+ GF <sup>3</sup> | 200                                     | 50                 | 2                 |

Oznake: \*PES – poliesterska smola; \*\*jarosit – čestice jarosita; \*\*\*GF – staklena vlakna (glass fibre)

#### 4.1.1. Kemijski i fazni sastav jarosita [1]

Jarosit proces najčešće je korišten hidrometalurški postupak industrijske prerade cinka iz sfaleritne rude u kojem nastaju velike količine jarositnog otpada. Jarosit otpad predstavlja ozbiljnu prijetnju za okoliš i zdravlje zbog visokih udjela toksičnih metala (tablica 3).

**Tablica 3. Ukupni sadržaj metala i kemijski sastav suhog jarositnog otpada dobiven ICP-OES metodom [1]**

| Element                            | Srednja vrijednost $\pm \sigma$ |
|------------------------------------|---------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % | 1,44 $\pm$ 0,02                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % | 44,82 $\pm$ 0,04                |
| SiO <sub>2</sub> , %               | 6,29 $\pm$ 0,6                  |
| Zn, %                              | 10,15 $\pm$ 0,02                |
| Pb, %                              | 7,5 $\pm$ 0,14                  |
| Cu, %                              | 0,93 $\pm$ 0,01                 |
| Ag, mg kg <sup>-1</sup>            | 132,52 $\pm$ 11,72              |
| Ba, mg kg <sup>-1</sup>            | 566,70 $\pm$ 183,53             |
| Co, mg kg <sup>-1</sup>            | 28,28 $\pm$ 0,25                |
| Cd, mg kg <sup>-1</sup>            | 2203,69 $\pm$ 22,27             |
| Cr, mg kg <sup>-1</sup>            | 406,39 $\pm$ 12,25              |
| Mn, mg kg <sup>-1</sup>            | 6283,74 $\pm$ 74,05             |
| Ni, mg kg <sup>-1</sup>            | 91,40 $\pm$ 1,06                |
| Sr, mg kg <sup>-1</sup>            | 136,10 $\pm$ 1,01               |
| As, mg kg <sup>-1</sup>            | 5025,33 $\pm$ 4,42              |
| S, %                               | 6,55 $\pm$ 0,02                 |
| C, %                               | 0,56 $\pm$ 0,01                 |
| H, %                               | 0,77 $\pm$ 0,01                 |
| N, %                               | 0,48 $\pm$ 0,02                 |
| P, %                               | 0,0073 $\pm$ 0,01               |

Ukupni sadržaj metala u jarositnom otpadu prikupljenom u Kosovu prikazan je u tablici 3 gdje je sadržaj oksida te kemijskih elemenata Zn, Pb i Cu prikazan masenim udjelima, a ostali kemijski elementi iskazani su u mg/kg.

Jarosit otpad najvećim udjelom sadrži  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (44, 82%), a slijedi  $\text{SiO}_2$  s masenim udjelom 6,29 %. Ukupni sadržaj cinka i olova znatno su veći od koncentracije bakra, kadmija, nikla, mangana i arsena. Također su zabilježene manje koncentracije kobalta, kroma, barija, stroncija i srebra. Zbog prisutnih teških metala ovaj otpad predstavlja ozbiljnu opasnost za okoliš. [1]

Glavne mineralne faze utvrđene rendgenskom difrakcijskom analizom jarositnog otpada su: amonijev jarosit  $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , franklinit  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , kvarc  $\text{SiO}_2$ , anglezit  $\text{PbSO}_4$ , anhidrit  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . [1]

Od svih ispitivanih elemenata prisutnih u jarositnom otpadu, najveću tendenciju ispiranja ima sumopor. U filtratu jarositnog otpada koncentracije toksičnih elemenata cinka, olova i kadmija premašile su ograničenja te time potvrdile negativno djelovanje na okoliš. [1]

#### **4.1.2. Mehanička svojstva hibridnog kompozita [3]**

Ispitivanjem mehaničkih svojstava kompozita od poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima, s i bez dodatka čestica jarosita utvrđeno je sljedeće:

- jarosit, kao punilo za kompozite na bazi poliesterske smole moguće je u obliku čestica dispergirati u poliesterskoj smoli tretiranjem s ultrazvučnom sondom,
- čestice jarosita mogu se koristiti kao punilo za poliestersku smolu uz dodatak staklenih vlakana kao ojačalo,
- vrijednost savojnog modula elastičnosti i savojne čvrstoće pri dodatku 10% čestica jarosita kao punila se ne smanjuje dok se uz dodatak od 20% smanjuje u odnosu na kompozit bez čestica jarosita,
- vrijednost prividne međuslojne čvrstoće ne smanjuje se kod materijala s 10% jarosita dok se pri dodatku od 20% čestica također smanjuje u odnosu na referentni uzorak,
- vrijednosti čvrstoće kompozita s česticama veće su u odnosu na onaj bez čestica. Najviša vrijednost tvrdoće postignuta je kod kompozita s 10% čestica jarosita,

- vrijednost udarne žilavosti pri dodatku 10% čestica jarosita se ne smanjuju dok se pri dodatku čestica jarosita od 20% drastično smanjuju u odnosu na referentni kompozit,
- najbolja mehanička svojstva pokazuje kompozitni materijal s dodatkom od 10% čestica jarosita,
- SEM slike pokazale su homogenu raspoređenost čestica jarosita, ali disperznost se dodatno može poboljšati kemijskom obradom čestica.

#### 4.2. Određivanje koeficijenta difuzije vode u hibridnom kompozitu

Koeficijent difuzije može se odrediti iz ukupne stope upijanja vode u uzorak kompozitnog materijala s ravnim ploham. Pretpostavlja se da je koeficijent konstantan, odnosno da se ne mijenja s vremenom tijekom cijelog perioda uranjanja te da je bubrenje uzrokovano ulaskom vode u sam materijal beznačajno (ukupni volumen ploha kompozitnog uzorka se ne mijenja). [15] Ukupno bi rješenje takve difuzijske jednadžbe gdje je difuzivnost konstantna glasilo:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\{-D(2m+1)^2 \pi^2 t / l^2\} \quad (16)$$

gdje je:

$m_t$  - ukupna adsorbirana masa u nekom vremenu  $t$ , g,

$m_\infty$  - masa adsorbirane vode nakon teoretski beskonačnog vremena, odnosno masa vode pri zasićenju, g,

$l$  - debljina uzorka, mm. [15-21]

Vrijednost  $t/l^2$  za koji omjer adsorbirane mase u nekom vremenu  $t$  iznosi otprilike 50 % u odnosu na ravnotežno stanje često se kraće zapisuje kao  $(t/l^2)_{1/2}$ , a iznosi:

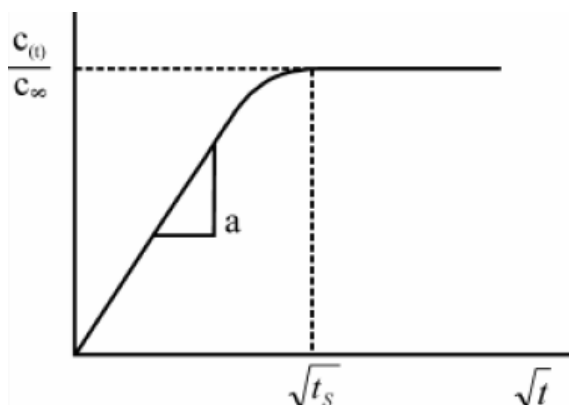
$$\left(\frac{t}{l^2}\right)_{1/2} = -\frac{1}{\pi^2 D} \ln \left\{ \frac{\pi^2}{16} - \frac{1}{9} \left( \frac{\pi^2}{16} \right)^9 \right\} \quad (17)$$

Uzimajući u obzir da je greška otprilike 0,001 posto može se pisati:

$$D = 0.049 / \left( \frac{t}{l^2} \right)_{1/2} \quad (18)$$

što znači da ako se u sustavu s konstantnim koeficijentom difuzije eksperimentalno promatra vrijeme sorpcije, onda se uvrštavanjem poznatih i eksperimentalno dobivenih podataka u izraz (18) može odrediti koeficijent difuzije. [15]

Prosječni, konstantni koeficijent difuzije može se odrediti i iz nagiba pravca sorpcijske krivulje. Ordinata pritom predstavlja omjer mase adsorbirane tvari u vremenu  $t$  i koncentracije pri zasićenju ( $m_t/m_\infty$ ) u odnosu na drugi korijen iz vremena gdje je  $t_s$  vrijeme ravnotežne sorpcije (slika 11).



**Slika 11. Sorpcijska krivulja**

Budući da jednačba (16) brzo konvergira kako se vrijeme povećava, kao dobra aproksimacija u izračunu koeficijenta difuzije mogu se koristiti prvi podaci, odnosno za vrijednosti  $m_t/m_\infty \leq 0,5$  slijedi [16-17]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \quad (19)$$

Kako bi se dobio omjer  $m_t/m_\infty$  i odredio koeficijent difuzije, uzorci 0 do 3 izrezani su u kvadratni oblik s ravnim plohami debljine 4 mm. Uzorci su zatim sušeni u sušioniku do postizanja konstantne mase. Ta masa predstavlja početnu, suhu masu u trenutku 0 pa se označuje kao  $m_0$ . Svi uzorci uronjeni su u destiliranu vodu pri sobnoj temperaturi, uzorci su u svakom trenutku bili u potpunosti uronjeni te nisu površinama dodirivali stijenke posude. U

određenim vremenskim intervalima uzorci su vađeni iz vode, sušeni na sobnoj temperaturi jedan sat kako bi se masa stabilizirala te vagani. Mase uzoraka određivane su na preciznoj analitičkoj vagi uz rezoluciju 0,0001 gram. Kako bi se odredio maseni udio adsorbirane vode i koeficijent difuzije medija u polimerni kompozit s različitim udjelima čestica jarosita korištena su po tri uzorka svakog pojedinog kompozita, a dobiveni rezultati njihov su prosjek.

Maseni udio adsorbirane vode određen je prema:

$$w = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (20)$$

gdje je:

$w$  – maseni udio adsorbirane vode, %,

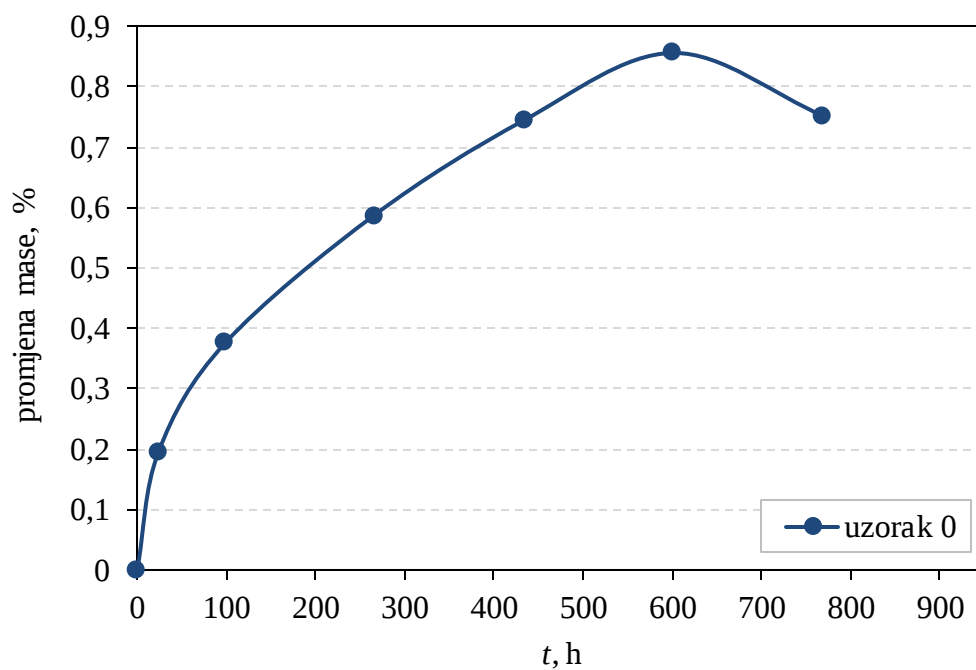
$m_0$  – početna masa uzorka, g,

$m_t$  – masu uzorka u trenutku  $t$ , g.

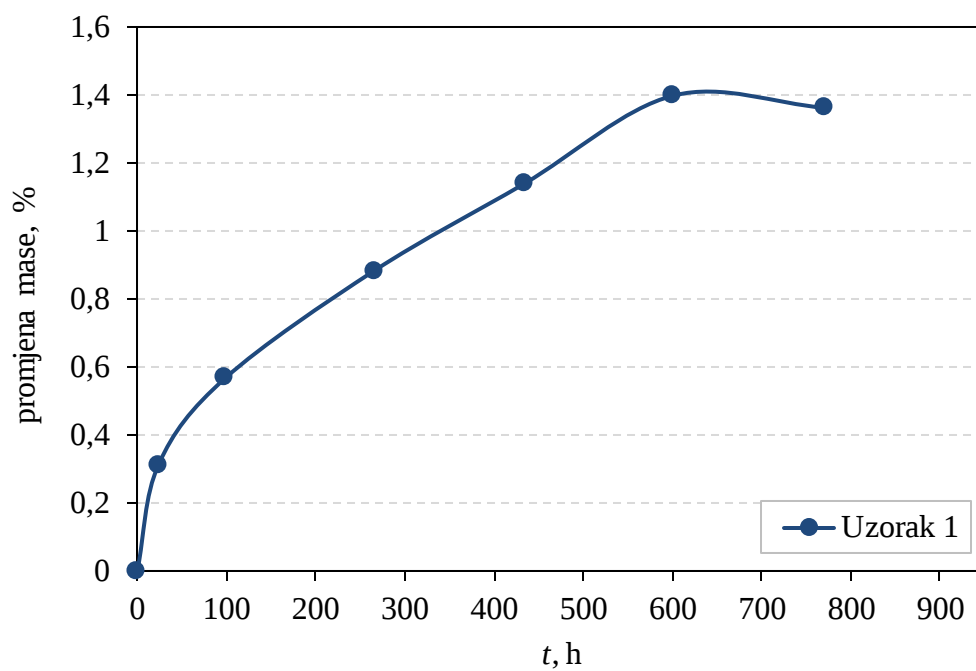
Dobiveni rezultati prikazani su grafički kao ovisnost promjene mase uzoraka u odnosu na vrijeme izloženosti mediju sve do vremena postizanja ravnotežnog stanja. Potom su rezultati prikazani kao linearna ovisnost promjene mase uzoraka u odnosu na korijen vremena te je određene koeficijent difuzije iz jednadžbe (19).

## 5. REZULTATI ISPITIVANJA

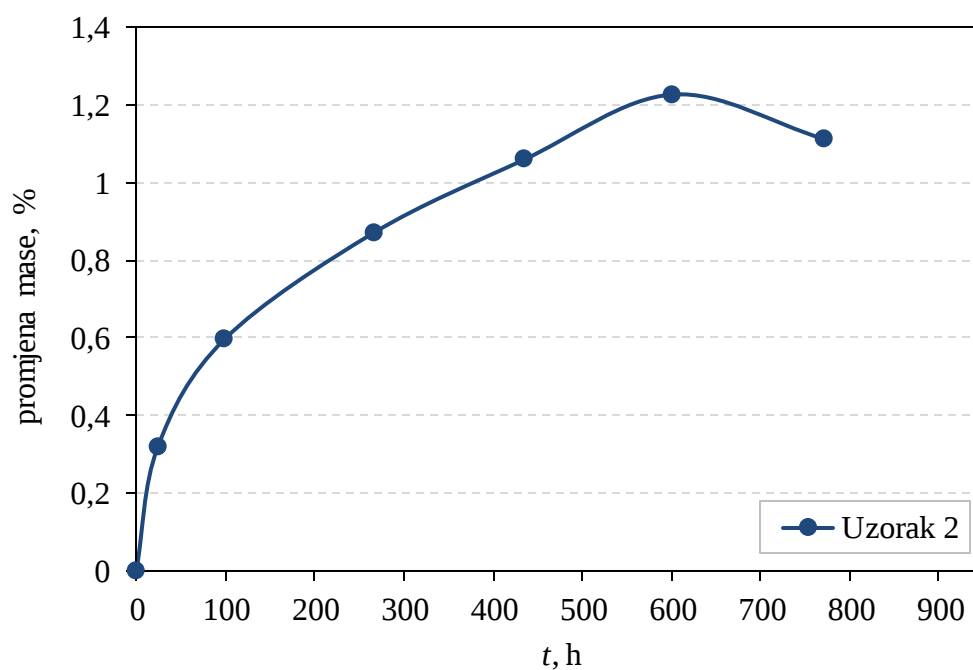
Na slikama 12, 13, 14 i 15 prikazana je promjena mase poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima bez čestica jarosita te s 5, 10 i 20 % čestica jarosita u odnosu na vrijeme.



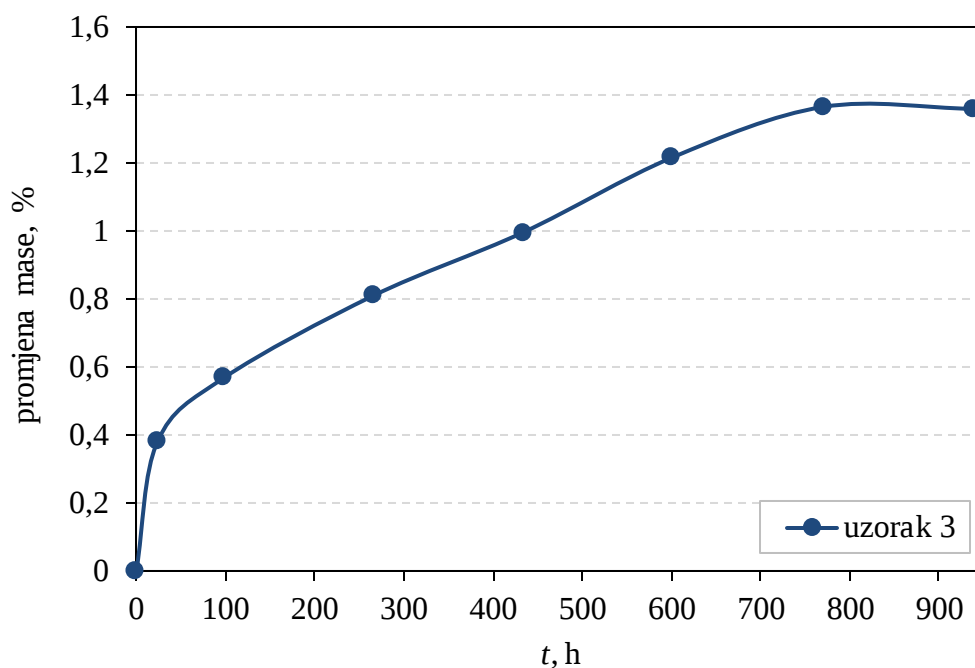
**Slika 12. Sorpcija vode u uzorak kompozita bez čestica jarosita u ovisnosti o vremenu kontakta s medijem**



**Slika 13. Sorpcija vode u uzorak kompozita s 5% čestica jarosita u ovisnosti o vremenu kontakta kompozita s medijem**



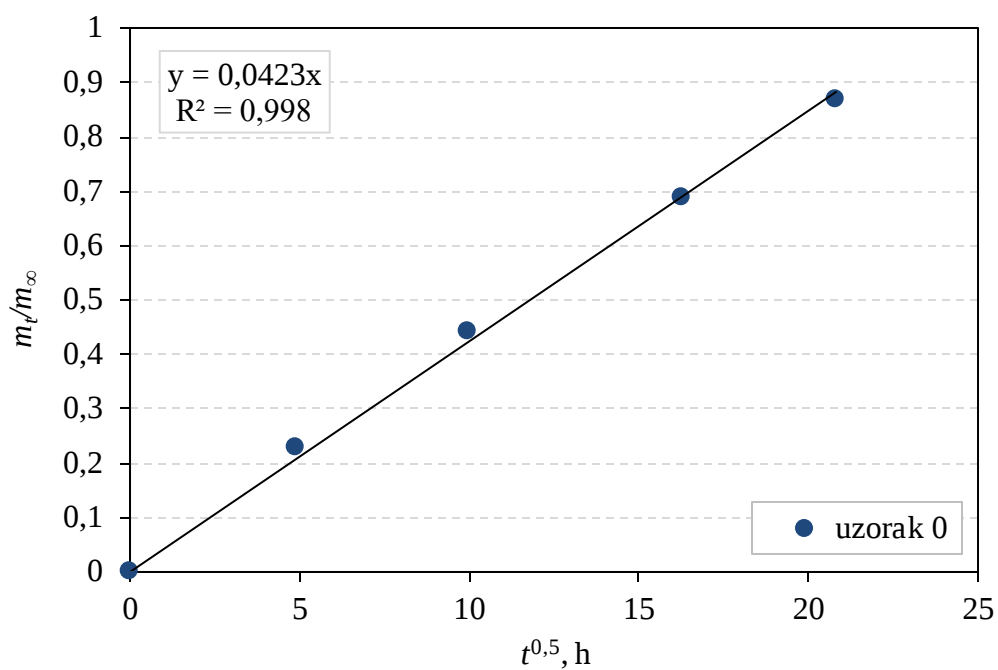
**Slika 14. Sorpcija vode u uzorak kompozita s 10% čestica jarosita u ovisnosti o vremenu kontakta kompozita s medijem**



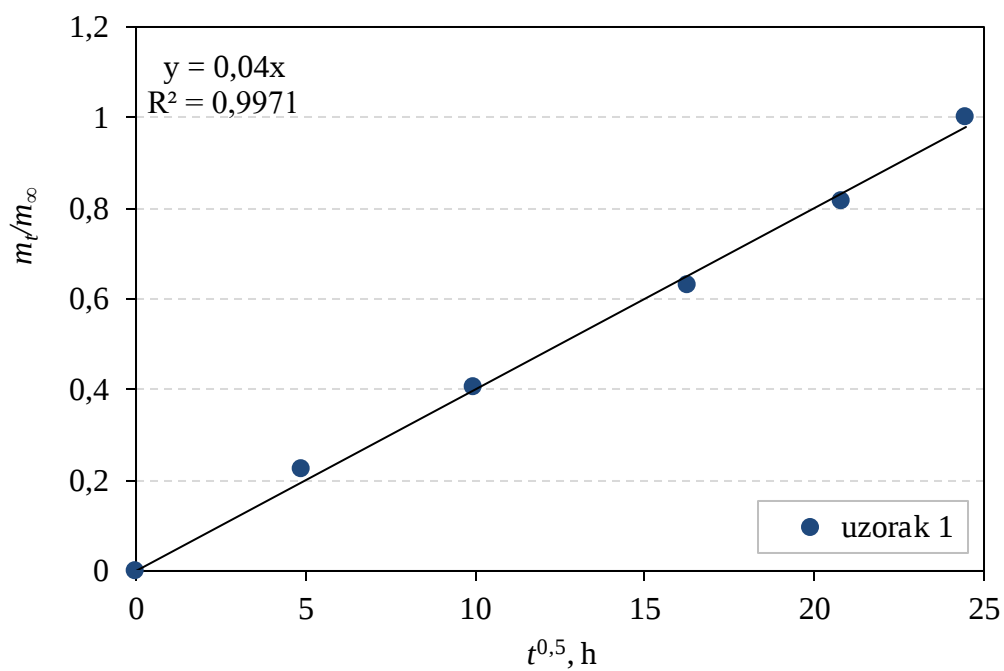
**Slika 15. Sorpcija vode u uzorak kompozita s 20% čestica jarosita u ovisnosti o vremenu kontakta kompozita s medijem**

Uzorci 0, 1 i 2 postižu ravnotežno stanje nakon otprilike 600 sati ispitivanja, dok uzorku 3 s 20 % čestica jarosita treba najviše vremena za postizanje ravnotežnog stanja. Do otprilike 600, odnosno 700 sati ispitivanja masa uzoraka se povećava međutim kasnije dolazi do pada mase zbog mogućeg procesa otapanja čestica jarosita i/ili desorpcije i difuzije niskomolekulnih grupa iz smole.

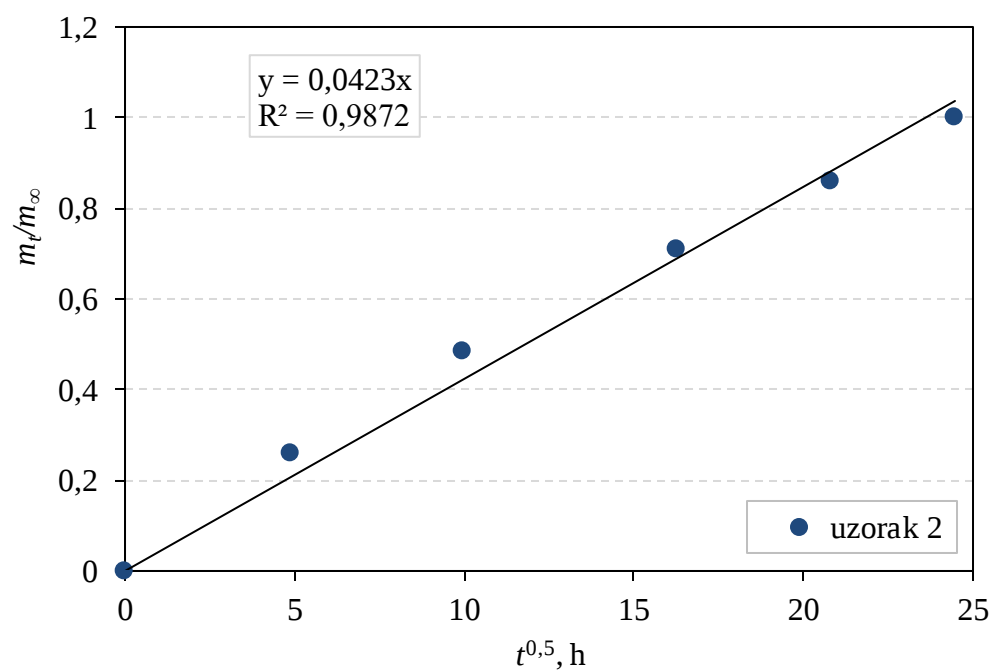
Na slikama 16 - 19 prikazana je linearna ovisnost promjene mase uzoraka u odnosu na korijen vremena iz čijeg je nagiba  $a$  izračunat koeficijent difuzije.



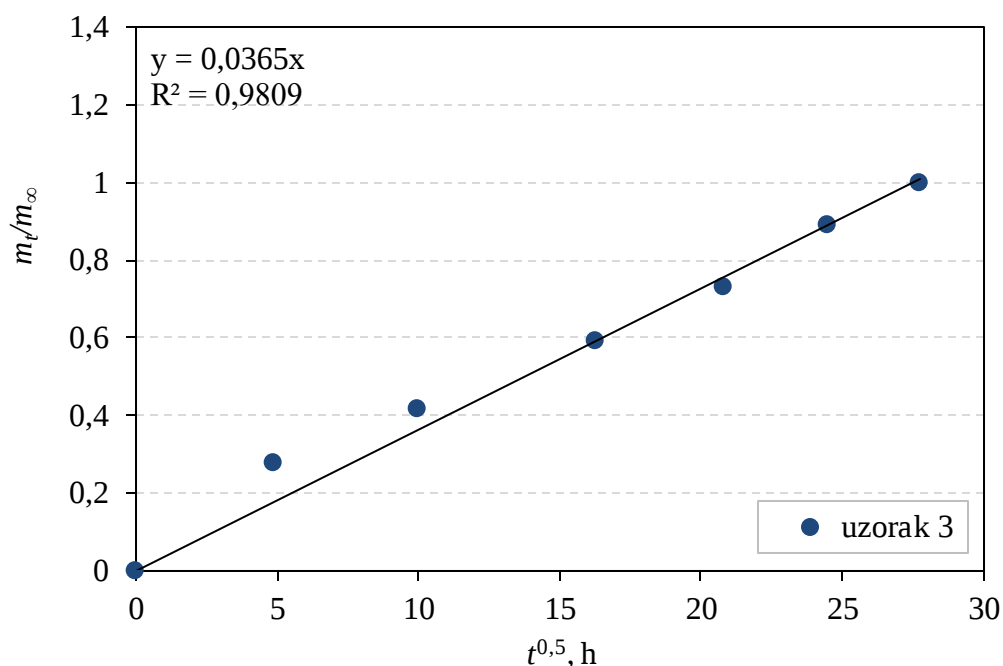
**Slika 16. Linearna ovisnost sorpcije vode u kompozit bez čestica jarosita i korijena vremena kontakta s medijem**



**Slika 17.** Linearna ovisnost sorpcije vode u kompozit s 5% čestica jarosita i korijena vremena kontakta s medijem



**Slika 18.** Linearna ovisnost sorpcije vode u kompozit s 10% čestica jarosita i korijena vremena kontakta s medijem



**Slika 19. Linearna ovisnost sorpcije vode u kompozit s 20% čestica jarosita i korijena vremena kontakta s medijem**

Linearna ovisnost sorpcije vode u odnosu na korijen vremena također prikazuje da uzorku 3, odnosno kompozitu s 20% čestica jarosita treba najviše vremena kako bi se postiglo ravnotežno stanje jer su dijagrami 12-15 izvedeni iz dijagrama 16-19. Pravac uzorka 3 polegnutiji je od pravaca kompozita s do 10% čestica jarosita te stoga slijedi da kompozit s 20% čestica jarosita ima najmanji koeficijent difuzije. To je u skladu s činjenicom da molekule vode koje prodiru u sustav zaobilaze više čestica i trebaju više vremena kako bi se postigla ravnoteža. Propusnost kompozita u pravilu se smanjuje s dodatkom čestica. Moguća odstupanja mogu biti posljedica eventualne nehomogenosti strukture odnosno nehomogene raspodjele čestica u uzorcima kompozita.

Koeficijent difuzije  $D$  za različite uzorke kompozitnog materijala izračunat je iz nagiba pravca prema jednadžbi (19) te prikazani u tablici 4.

**Tablica 4. Koeficijent difuzije za kompozit bez čestica jarosita te s 5, 10 i 20 % čestica jarosita**

| Uzorak   | Udio jarosita, % | w, %    | $D \times 10^{-9}, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |
|----------|------------------|---------|----------------------------------------------|
| Uzorak 0 | 0                | 0,85606 | 5,62122                                      |
| Uzorak 1 | 5                | 0,8148  | 5,02655                                      |
| Uzorak 2 | 10               | 0,86259 | 5,62122                                      |
| Uzorak 3 | 20               | 0,89109 | 4,18537                                      |

Dobiveni rezultati pokazuju da difuzija vode u polimerni kompozit smanjuje se s porastom udjela čestica jarosita.

## 6. ZAKLJUČAK

Koeficijent difuzije poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima bez čestica jarosita iznosi  $5,62122 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Koeficijent difuzije poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima s 5% čestica jarosita iznosi  $5,02655 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Koeficijent difuzije poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima s 10% čestica jarosita iznosi  $5,62122 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Koeficijent difuzije poliesterske smole ojačane staklenim vlaknima s 20% čestica jarosita iznosi  $4,18537 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Koeficijenti difuzije kompozita s do 10% čestica jarosita ne razlikuju se značajno dok je koeficijent difuzije kompozita s 20% čestica jarosita najmanji, a vrijeme postizanja ravnotežnog stanja najveće zbog veće koncentracije čestica koje molekule vode zaobilaze. Općenito, difuzija vode u polimerni kompozit smanjuje se s porastom udjela čestica jarosita.

**LITERATURA**

- [1] Kerolli-Mustafa M., Ćurković L.: Analysing the characteristic and application potentials of jarosite waste in Kosovo, *GlobalNEST Journal*, 18, 2016, 89-97.
- [2] Kerolli-Mustafa M, Characterization and enviromental impact assessment of jarosite process tailing waste, doktorska dizertacija, Fakultet keijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [3] Primorac I.: Jarosit kao punilo za kompozite na bazi poliesterske smole, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [4] Filetin T., Kovačiček F., Indof J.: Svojstva i primjena materijala: čelici i željezni ljevovi, laki i obojeni metali, konstrukcijska keramika, polimerni materijali, kompozitni materijali i drvo; 2.izdanje, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [5] Ivušić V., Franz M., Španiček Đ., Ćurković L.: Materijali I, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [6] Marić G. : Materijali II – Predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, akad. god. 2012/2013.
- [7] Smojver I.: Mehanika kompozitnih materijala – interna skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2006.
- [8] Aluga R. : Ispitivanje žilavosti kompozitnih materijala, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2010.
- [9] Ćorić D., Alar Ž: Odabrana poglavlja iz mehaničkih svojstva materijala – predavanja, Sveučilište u Zagrebu, 2016/2017.
- [10] Ćurković L. : Kemijska postojanost materijala - predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [11] Ćurković L. : Kemijska postojanost materijala - predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.
- [12] Noble J.V.: Physics of the human body, Diffusive processes and Brownian motion, University of Virginia, 2000.
- [13] Zoranić L.: Brownovo gibanje – predavanje 10, Prirodoslovno – Matematički fakultet, Split, 2017.
- [14] Galić D.: Brownovo gibanje – predavanje, Medicinski fakultet, Osijek, 2018.
- [15] Crank J.: The mathematics of diffusion, Claredon Press, Oxford, 1956, 214-251.

- [16] Crank J., Park G.S.: Diffusion in polymer, Academic Press London, 1968.
- [17] Abacha N., Kubouchi M., Sakai T.: Diffusion behavior of water polyamide 6 organoclay nanocomposites, *eXPRESS Polymer Letters* 3, 2009, 245-255.
- [18] Errajhi O.A.Z., Osborne J.R.F., Richardson M.O.W., Dhakal H.N.: Water absorption characteristic of aluminised E-glass fibre reinforced unsaturated polyester composites, *Composite Structures* 71, 2005, 333-336.
- [19] d'Almeida J.R.M., de Almeida R.C., de Lima W.R.: Effect of water absorption of the mechanical behavior of fibreglass pipes used for offshore service waters, *Composite Structures* 83, 2008, 221-225.
- [20] Abastari, Sakai T., Sembokuya H., Kubouchi M., Tsuda K.: Study on permeation behavior and chemical degradation of PA66 in acid solution, *Polymer Degradation and Stability* 92, 2007, 379-388.
- [21] Sun B., Li Y.: Effects of chemical environment on the durability performances of glass fiber/epoxy composites, 18<sup>th</sup> International conference on composite materials, 2011.

## **PRILOZI**

### **I. CD-R disc**