

# T

**TEHNIČKI MATERIJALI**, tvari (supstancije) tehnički uporabljive u čvrstom stanju. Općenitije, materijal je svaka tehnički uporabljiva tvar u bilo kojem agregatnom stanju, uključujući i stanje plazme, i za bilo koju uporabu. Tako široko prihvaćen pojам materijala uključuje, npr., masti i ulja, goriva i tehničke plinove (ukapljene i stlačene). Kombinacijom povijesnih i praktičnih razloga pojам materijala sužen je na tvari koje se u uporabi bitno kemijski ne mijenjaju, odnosno ne konzumiraju se; tako su isključena goriva, sirovine za kemijsku industriju, industrijske kemikalije, hrana i lijekovi. Nadalje, budući da je današnja materijalika (znanost, tehnologija i inženjerstvo materijala) svoja osnovna znanstvena načela i metode preuzele od fizike čvrstog stanja, pojам materijala redovno je sužen na materijale u čvrstom stanju. Kada se to želi naglasiti, upotrebljava se termin *tehnički materijali*. Čak i u tom suženom smislu, čvrstom se stanjem opisuje samo krajnja, uporabna pojavnost materijala, jer su u postupcima tvorbe (sinteze), prerađbe, obradbe i doradbe mnogi tehnički materijali u kapljivom, pa i u plinovitom stanju. Stroga definicija tehničkih materijala nije nužna, a nije ni mudra u ovoj ranoj fazi formiranja materijalike kao samostalnoga, interdisciplinarnog područja znanosti, inženjerstva i tehnologije. Ne treba stoga čuditi da se u današnjim udžbenicima, priručnicima i enciklopedijama posvećenima tehničkim materijalima nalaze nuklearna goriva (ali ne i goriva općenito), neke kapljivine (koje se upotrebljavaju u prvom redu zbog svojih fizikalnih svojstava, npr. živa), pa i plinovi helij i dušik.

Napredak u tvorbi i uporabi materijala uvijek je bitno određivan napredak i uspon društva i uvijek je bio zadatkom visokog prioriteta. Materijali uvjetuju tehnike praktički svih ljudskih aktivnosti, a uvjetuju i konkurentnost sadašnjih i novih tehnoloških postupaka. Nalaženje, izum i prilagodba materijala snažno su utjecali na razvoj civilizacija; upravo se zato rana razdoblja povijesti često identificiraju s materijalom (kamen, bronca, željezo), koji je bio odlučan za promjene u čovjekovim mogućnostima da se hrani, odjeva, gradi i ratuje. Ilustrativan primjer je luk u gradevinarstvu. Stare civilizacije nisu raspolagale gradevnim materijalima dovoljne vlačne (rastezne) čvrstoće, ali su imale keramiku, uključujući prirodni kamen, dokle materijale velike tlačne čvrstoće. Rješenje za noseće konstrukcije bio je luk: izgledom ugodan, a materijal u njemu opterećen tlačno. Drugi su primjer svemirski letovi: postojali su u detaljnim proračunima pedeset godina prije nego što su novi materijali omogućili izradbu svemirskih letjelica.

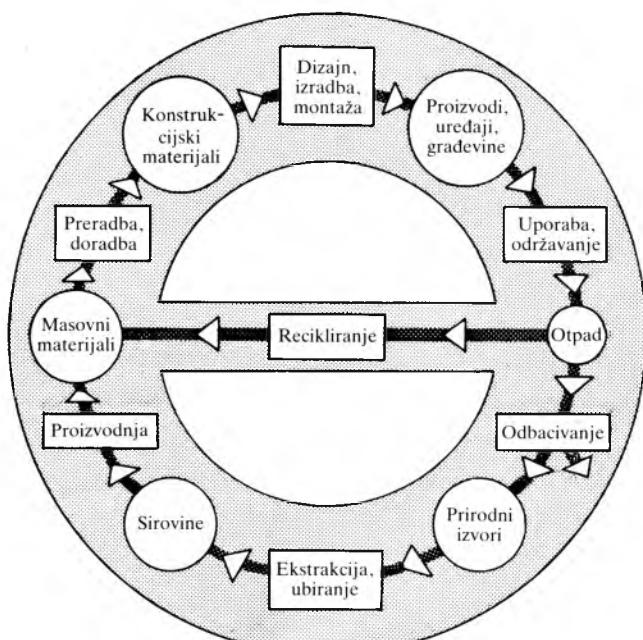
Povijest civilizacije zrcali se u povijesti materijala: složenost, raznovrsnost i ukupna količina materijala u stalnom su porastu, od relativno neznatne proizvodnje artefakata kamenog doba, preko rastućih zahtjeva brončanog i željezne doba te izuzetnog ubrzanja industrijskom revolucijom, do današnjih neslučenih razmjera. Masivnu ekspanziju u obujmu pratila je diversifikacija materijala: kada se god pojedini konvencionalnim materijalima naide na granice uporabljivosti, pojavljuju se novi materijali. Više je novih materijala ušlo u uporabu u posljednjih pedeset godina nego u svim prethodnim stoljećima. S time je usporedan i porast broja ljudi koji se uključuju u dizajniranje, proizvodnju i primjenu materijala, a i broj profesionalnih, komercijalnih i kulturnih organizacija tih ljudi, čitava nova infrastruktura tehnoloških sustava. U današnjim industrijskim razvijenim zemljama potrošnja željeza, čelika, olova i bakra dostigla je razinu zasićenja u krivulji brzine porasta s vremenom, dok je potrošnja relativno novih materijala kao što su aluminij,

plastike i kompoziti u brzom porastu, a najnoviji su materijali kao konstrukcijske keramike i intermetalici u razvoju koji prethodi masovnoj upotrebni.

Sve je veća potreba za raznovrsniju materijala, jer su zahtjevi sve određeni. Materijali se sve više »kroje« prema specifičnim uporabnim zahtjevima i sve su češće tehničke kombinacije visokospecijaliziranih materijala od kojih je svaki namjenски razvijen za pojedinu funkciju u kombinaciji. U mnogim primjenama, posebno za proizvode široke potrošnje, neki materijali dominiraju tradicijski: životinska i biljna vlakna u tekstilima, drvo u nameštaju, staklo u ambalaži za pića, čelik za automobilске dijelove. U posljednjih pedesetih godina takve se tradicije lome; sve je više tekstilnih proizvoda od sintetskih, kemijskih vlakana; nameštaj se izrađuje od plastike, metala i kompozita; staklene boce zamjenjuju se plastičnim, metalnim i papirnatim; polimeri i keramike te kompoziti od polimera, keramike i metala imaju sve veći udio u automobilu. Proizvodnja strojeva i prometnih sredstava zahtijeva velike količine čelika, bakra i drugih metala, dok električna industrija (telekomunikacije, električna računa, merni instrumenti) zahtijeva mnogo manje količine, ali visokospecijaliziranih konstrukcijskih materijala.

Materijali utječu na razvoj tehnika i tehnoloških postupaka, ali postoji i uzvratni utjecaj: novi tehnološki postupci i tehnike mijenjaju svijet materijala. Ovisnost kvalitete materijala o čovjeku kao neposrednom proizvodču sve je manja, ali iskustvo i vještina ponekad su još uvijek nezamjenljivi; tako se, npr., kvaliteta betona ne može ispitati unaprijed, prije ugradnje, već ovisi o izvodačevoj vještini.

**Životni ciklus materijala.** U svome tipičnom životnom ciklusu materijal prolazi više stadija, od ekstrakcije ili ubiranja, preko proizvodnje, prerađbe i doradbe do uporabe i odbacivanja (sl. 1). Čelik i papir dobro ilustriraju tu shemu: sirovine (ruda, drvo) prerađuju se u masovne materijale (sivi



Sl. 1. Tipični životni ciklus materijala

lijev, drvena pulpa), zatim u konstrukcijske materijale (čelična ploča, ljepenka) od kojih se izrađuju komponente uređaja i gotovi proizvodi. Svi se materijali ne dobivaju izravno ekstrakcijom iz mineralnih ili bioloških izvora; polimeri se, npr., proizvode od supstancija koje su proizvodi petrokemijske industrije. Ponekad je završni stupanj proizvodnje materijala istovjetan s proizvodnjom izratka; primjer je reakcijsko kalupljenje, kojim se dobivaju polimerni odljevci ili otpresci. Neki proizvodni postupci zahtijevaju dodatne (posredne) materijale koji ne ulaze u proizvod; primjer su katalizatori, zaštitne atmosfere i kapljevine za hlađenje. Dodatni su materijali prisutni ne samo u proizvodnji nego i pri uporabi izradaka. Kad izraci nisu više uporabljivi i odbacuju se, materijali tih izradaka stvaraju probleme (onečišćuju okoliš), ali i nove mogućnosti (recikliranje materijala i energije uložene u izradak). Recikliranje materijala i obnavljanje sirovinskih izvora od čvrstog otpada znači ujedinjavanje funkcija odbacivanja i obnavljanja i tako doprinosi zaštiti okoliša i očuvanju prirodnih izvora. Potpuno recikliranje nije, međutim, moguće, a neki se materijali uopće ne mogu reciklirati.

**Sirovina, materijal, izradak.** Neke prirodne tvari, npr. drvo i kamen, nalaze neposrednu tehničku uporabu, ali većina današnjih tehničkih materijala rezultat je tehnoloških postupaka (kemijskih i fizikalnih) s prirodnim tvarima. U vezi s time nastao je termin *sirovina* za prirodu tvar koja ulazi u postupak tvorbe materijala. Taj se termin ne rabi dosljedno, samo za prirodne tvari, već se u višestupanjskim tehnološkim postupcima ulazna tvar viših stupnjeva takođe često naziva sirovinom, premda je rezultat tehnološkog postupka prethodnog stupnja. Tako se petrokemikalije nazivaju sirovinama u proizvodnji plastike i gume, a proizvodi su petrokemijske industrije. S druge strane, ni uporaba termina materijal nije dosljedna; tako su, npr., elektroinstalacijski materijali (v. *Električne instalacije*, TE 4, str. 3) i fotografski materijali (v. *Fotografija*, TE 5, str. 559) zapravo izraci (tvorevine, proizvodi) koji se upotrebljavaju u odgovarajućim zanimanjima. Međutim, materijali i proizvodi dosljedno se razlikuju u gradevinarstvu (v. *Gradevni materijali*, TE 6, str. 245).

Razlikovanje materijala i izradaka nedosljedno je ne samo zbog terminološke nedosljednosti, koja se može ukloniti, već u prvom redu zbog dublje prirode problema; ponekad je završni stupanj proizvodnje materijala istovjetan s proizvodnjom izratka i često nije moguće ili nema smisla razlučivati svojstva izratka od svojstava materijala tog izratka. Intrinzična svojstva materijala iskazuju se, naravno, u svojstvima izratka, ali svojstva izratka bitno uključuju i njegovu geometriju. Ponekad se to dvoje može razdvojiti, kao u primjeru električne vodljivosti; svojstvo materijala je otpornost  $\rho$  (stariji naziv specifični otpor; jedinica SI:  $\Omega \cdot m$ ), dok je električni otpor  $R$  (jedinica SI:  $\Omega$ ) svojstvo provodljivog izratka:  $R = \rho \cdot L/A$ , gdje je  $L$  duljina vodiča u smjeru gibanja nosilaca naboja, a  $A$  ploščina presjeka vodiča okomita na taj smjer. U nekim primjerima takvo razdvajanje nije moguće, a nema ni smisla, jer je npr. poznавanje svojstava poliestera u obujmu nedovoljno za zaključivanje o svojstvima poliester-skih vlakana. Naime, geometrijski oblik vlakna bitno određuje koja se svojstva materijala vlakna iskazuju i u kojem odnosu. Ne samo da je anizotropija materijala izrazita nego je i površinska energija vlakna usporediva s energijom vezanja jednoosno orijentiranih snopova makromolekula u vlaknu. Korozivnost, također, nije isključivo svojstvo materijala. Kemijska postojanost izratka određena je uglavnom kemijskim svojstvima materijala izratka u odnosu na okoliš, ali i geometrijskim oblikom izratka zbog konfiguracije elektrostatičkih polja uz bridove i uglove.

### OPISIVANJE MATERIJALA

Svojstva nekog materijala značajke su kojima se on opisuje u odnosu na svoj okoliš, kojima se od njega razaznaje. U službi su takva opisa brojne fizikalne i kemijske veličine kojima se materijal definira u prirodnim i tehničkim sustavima

ma, npr. modul elastičnosti i kemijski afinitet, ali i niz veličina definiranih u tehnološkim i društvenim sustavima, npr. cijena i raspoloživost. Svojstva materijala definirana u prirodnim i tehnološkim sustavima često se ujedinjuju pod nazivom *intrinzična svojstva*, za razliku od *atributivnih svojstava* kojima se materijal opisuje u tehnološkim i društvenim sustavima (tabl. 1). Intrinzična svojstva odraz su egzaktnosti prirodnih znanosti i mjernih tehnika, i osnova su pri svakom izboru materijala za određenu namjenu, ali ni atributivna svojstva kao što su estetska (izgled, opip, pomodnost), uporabna tradicija i cijena nisu često ništa manje selektivna pri izboru materijala. Ekonomski računica pokazuje da je, npr., povećanje korisnog avionskog tereta, postignuto smanjenjem težine samog aviona, ekvivalentno, kroz uporabni vijek aviona, vrijednosti zlata jednake težine; za svemirske je letjelice ta vrijednost stotinjak puta veća. Ne čudi stoga široka uporaba rijetkih metala i njihovih slitina: berilijskih, renijskih i molibdenskih slitina, platine, zlata, srebra i iridija. U vezi s iscrpljivanjem prirodnih izvora i onečišćivanjem okoliša sve su važnija otpadna i reciklična svojstva (s obzirom na recikliranje, proizvodnju od otpadnog materijala). Neumreženi polimerni materijali i, naročito, stakla mogu se vrlo dobro reciklirati. U proizvodnji tih materijala bolje je poći od taline odbačenih proizvoda nego od sirovina, katalizatora i dodataka, jer talina, kako su ti materijali u svom uporabnom vijeku kemijski vrlo postojani, već je želenog sastava i u viskoznosti.

Pristupi svojstvima materijala s različitim stajališta odrazuju se u različitim klasifikacijama tih svojstava, a svaka je pojedina klasifikacija u službi određenih kriterija klasifikacije. Tako je, npr., s inženjerskog stajališta pogodna klasifikacija intrinzičnih svojstava prema tabl. 1. Specifičan je kriterij te klasifikacije vrlo detaljna, praktična određenost okolnosti u kojima se materijal opisuje. Valja primijetiti da su ta svojstva zapravo fizikalna i kemijska ili iz njih izvedena svojstva. Primjerice, prerađljivost odražuje niz mehaničkih i toplinskih svojstava, a kemijska postojanost pojavljuje se u svim navedenim kategorijama, ali u odnosu na različite okoliše i u različitim ulogama. Procesnim svojstvima opisuju se fizikalna i kemijska svojstva sirovina i proizvodnih strukturalnih faza materijala, osnovna i kritična svojstva materijala, udarna svojstva i umor materijala, obradljivost, dimenzijska stabilnost, zavarljivost, kalupljivost, toksičnost i zdravstvena sigurnost, zapaljivost i eksplozivnost, ovlažljivost, postojanost prema koroziji i oksidaciji, strukturne promjene materijala nastale uporabom, trenje i trošenje, erozija, degradacija zbog ultraljubičastog zračenja i starenje (pogoršanje) materijala,

Tablica 1  
KLASIFIKACIJA SVOJSTAVA MATERIJALA

SVOJSTVA MATERIJALA				
INTRINZIČNA SVOJSTVA				
OSNOVNA	PROCESNA			
	proizvodna	transportna i skladišna	obradna i doradna	uporabna (radna)
Ravnotežna fizička i kemijska svojstva	Ravnotežna, neravnotežna i kritična fizička i kemijska svojstva, te iz njih izvedena svojstva (npr. prerađljivost, korozivnost, i sl.)			
ATRIBUTIVNA SVOJSTVA				
Raspoloživost				
Cijena i ekonomski konkurentnost				
Prihvaćenost, dokumentiranost				
Estetska svojstva (izgled, tekstura, opip, privlačnost)				
Popularnost, pomodnost				

antibakterijska svojstva i biodegradacija, opasnost onečišćenja okoliša i mogućnost recikliranja.

Brojne su fizičke veličine kojima se opisuju svojstva tvari i čestica koje su strukturne jedinice tvari; većina je njih važna za opis tehničkih materijala. Kao ilustracija baze podataka na kojima se formuliraju procesna konstrukcijska svojstva materijala navodi se (nepotpuna) lista njihovih fizičkih svojstava (tabl. 2).

Mnoga se fizička svojstva materijala mogu izračunati pomoću molekulnih i drugih mikrostrukturalnih parametara; moguće je to i za kritična (granična) svojstva na osnovi

Tablica 2  
FIZIKALNA SVOJSTVA TVARI

#### Termofizikalna svojstva

**Prostorna svojstva:** specifični obujam, molarni obujam, specifična toplinska širivost, temperaturni koeficijent gustoće, koeficijent toplinske širivosti, linearna toplinska rastezljivost, molarna toplinska širivost, talinška širivost.

**Kalorimetrijska svojstva:** toplinski kapacitet (specifični toplinski kapacitet pri stalnom obujmu, specifični toplinski kapacitet pri stalnom tlaku), množinski toplinski kapacitet pri stalnom obujmu, množinski toplinski kapacitet pri stalnom tlaku), toplina kristalizacije i taljenja, unutrašnja energija, entalpija i entropija (množinska unutrašnja energija, standardna množinska entalpija, standardni prirast množinske entalpije, standardna množinska entropija, standardni prirast množinske entropije, množinska Helmholzova energija, množinska Gibbsova energija).

**Temperature faznih prijelaza:** staklište, talište, vrelište.

**Kohezivna i adhezivna svojstva:** gustoća kohezivne energije, koeficijent topljivosti, granična topljivost, površinska napetost (površinska napetost kapljevine, napetost čvrste površine, medufazna površinska napetost kapljevina-čvrsto, medufazna površinska napetost čvrsto-para, medufazna površinska napetost čvrsto-čvrsto).

**Transportna svojstva:** toplinska provodnost, toplinska difuznost, toplinska prijelaznost, viskoznost (viskozni omjer, viskozna značajka, logaritamska viskozna značajka, granična viskozna značajka), difuznost, propustljivost.

#### Mehanička svojstva

**Elastična svojstva:** modul stlačivosti, modul sličnosti (krutost), modul rastezljivosti (Youngov modul), Poissonov omjer.

**Dinamička mehanička svojstva:** faktor gubitaka (tangens gubitaka), logaritamski dekrement, specifični kapacitet prigušenja (faktor unutrašnjeg trenja).

**Granična mehanička svojstva:** granična čvrstoća krhkih materijala, granična čvrstoća plastičnih materijala, udarna čvrstoća, zarezna čvrstoća, čvrstoća puzanja, dinamička izdržljivost, tvrdoča, zarezna tvrdoča, faktor trenja, abrazivnost, toplinska postojanost.

#### Električna svojstva

**Ravnotežna električna svojstva:** relativna dielektričnost (permitivnost), električna susceptibilnost (primljivost), dielektrična polarizabilnost, električni dipolni moment, dielektrični faktor gubitaka (dielektrični tangens gubitaka), provodnost, temperaturni koeficijent provodnosti, otpornost, temperaturni koeficijent otpornosti.

**Granična električna svojstva:** dielektrična čvrstoća, površinska izbojna čvrstoća, kritična temperatura (supravodljivost).

#### Magnetska svojstva

**Ravnotežna magnetska svojstva:** relativna (magnetna) permeabilnost (propustljivost), magnetska susceptibilnost (primljivost), faktor histereze gubitaka, Hallov potencijal.

**Granična magnetska svojstva:** granična gustoća magnetnog toka, Curieova temperatura, Neelova temperatura.

#### Optička svojstva

Spektralni apsorpcijski faktor, spektralni refleksijski faktor, spektralni transmisijijski faktor, emisivnost (izračivost), spektralna emisivnost, transmitivnost (propusnost) apsorbancija, linearni koeficijent apsorpcije, indeks loma (lomnost), množinska refraktivnost, specifični prirast refraktivnosti, kut optičkog zakretanja, specifično optičko zakretanje.

#### Radijacijska svojstva

Aktivnost, specifična aktivnost, koncentracija aktivnosti (obujamna aktivnost), konstanta raspada, vrijeme poluraspa (srednje trajanje), energija raspada.

#### Različita mikrofizikalna svojstva

Relativna atomna masa, relativna molekulna masa, izlazni rad (u fotoelektričnom efektu), kvantno iskorištenje, elektronska i nuklearna magnetska svojstva (kemijski pomak, magnetski moment, giromagnetska konstanta, konstante spinskog vezanja, kvadrupolni moment, kvadrupolne konstante, vrijeme relaksacije spin-spin, vrijeme relaksacije spin-rešetka), kontaktni potencijali, širina zabranjenog energijskog pojasa poluvodiča.

modela koji uključuju strukturne defekte i dinamiku tih defekata. U modeliranju svojstava materijala posebno su korisne bezdimenzijske fizičke značajke (npr. Reynoldsova značajka) i bezdimenzijski izrazi (kombinacije fizičkih veličina), jer dopuštaju opis pojava koje su previše složene na razini prijenosa mase, energije, količine gibanja i naboja. Takvo modeliranje polazi od dimenzijske analize, koja pokazuje suodnos fizičkih svojstava. Tako je, npr., moguće korelirati mehaničku, dielektričnu i magnetnu relaksaciju u materijalu, dakle i histerezna svojstva i faktore mehaničkih, dielektričnih i magnetskih gubitaka.

**Standardizacija i ispitivanje materijala.** Velika ovisnost tehničkih i tehnoloških sustava o materijalima rezultira u vrlo razrađenim nacionalnim i internacionalnim standardima i specifikacijama materijala. Dopuštena odstupanja (tolerancije) u svojstvima pojedinih materijala pokazuju ne samo dostignuća u znanosti i inženjerstvu materijala nego i zahtjeve naručioca; npr. razina nečistoća u nekom materijalu može biti i relativno visoka ako se time ne ugrožavaju ona kritična svojstva materijala koja su naručiocu važna, a postupci bi daljeg čišćenja bili skupi.

Standardizacija i kontrola kvalitete materijala osniva se na mnogim tehnikama ispitivanja i karakterizacije materijala, te organizaciji informacijskih sustava o materijalima. Osim standardnih mjernih tehnika za granična mehanička i toplinska svojstva, kemijsku i biološku postojanost, zdravstvenu sigurnost i sl., mnogo je i nerazornih metoda ispitivanja strukture i svojstava materijala, npr. spektroskopske metode (akustičke, optičke, rendgenske; elektronska mikroskopija i difrakcija neutrona, atomne i ionske probe, magnetna rezonancija). Porast zahtjeva za vrlo specijaliziranim materijalima programskih svojstava briše granicu između istraživanja i razvoja materijala i metoda njihova ispitivanja u proizvodnji.

**Klasifikacija materijala.** Nekoliko je konkurentnih klasifikacija materijala, i svaka je od njih u službi određenih klasifikacijskih kriterija. Često se spominju široke kategorije materijala koje se temelje na dihotomiji materijala, dakle na suprotnosti nekih njihovih značajki (tabl. 3). Te i slične kategorije upozoravaju na neke važne značajke materijala, ali nisu osnova za sveobuhvatnu i detaljnu klasifikaciju.

Tablica 3  
KLASIFIKACIJA MATERIJALA PREMA DIHOTOMIJI

Materijali A	Materijali B
Prirodni	Sintetski (umjetni)
Masovni	Konstrukcijski
Ekstrahirani	Sintetizirani
Anorganski	Organski
Primarni	Sekundarni
Iz neobnovljivih izvora	Iz obnovljivih izvora
Strukturni	Nestrukturni
Tradicijski	Novi

Tablica 4  
KLASIFIKACIJA MATERIJALA PREMA NJIHOVOJ PRIRODI I PRIMJENI

Klase materijala prema njihovoj prirodi	Klase materijala prema njihovoj primjeni
Metali i slitine	Industrijski minerali
Keramike	Električni materijali
Stakla	Elektronički materijali
Cementi i betoni	Supravodljivi materijali
Ostali anorganski materijali	Nuklearni materijali
Plastike i gume	Ostali materijali za energetiku
Vlakna	Magnetski materijali
Kompoziti	Optički materijali
Drvo	Biomedicinski materijali
Papir i karton	Dentalni materijali
Ostali materijali bioškog porijekla	Gradevni materijali
	Izolacijski materijali
	Tekstili i kože
	Bojila i naliči

Stručno su korisnije kategorije koje se osnivaju na prirodi materijala i na njihovoj primjeni (tabl. 4). Te su klasifikacije stručno korisne, ali nisu dosljedne. Tako se, npr., vlakna mogu identificirati svojim oblikom ili sastavom, a to može biti polimer, staklo, keramika ili metal; biomedicinski i dentalni materijali mogu biti metali, keramike, polimeri ili kompoziti, a isto vrijedi i za električne i optičke materijale.

Klasifikacija na osnovi prirode materijala može biti dosljednija ako se uoči osnovna kemijska priroda i hijerarhija u prirodi materijala. Polazeći od toga da su metali i polimeri relativno dobro definirani (metali svojstvima koja potječe od metalne kemijske veze, a polimeri makromolekulom kao kemijskom strukturnom jedinicom), onda su keramike i stakla zapravo definirani s obzirom na njih. Tipičan je opis da su keramike kristalični, anorganski i nemetalni materijali, a stakla su amorfna i većina je konstrukcijskih stakala nemetalna. Međutim, stakla ne treba suprotstavljati keramikama, već staklima valja nazvati amorfne (nekristalne) čvrste materijale; u tom smislu klasična stakla su nekristalne keramike, a amorfni metali mogu se nazvati metalnim staklima. Iz toga proizlazi klasifikacija u četiri skupine (sl. 2): 1. metali, 2. keramike, 3. polimeri, 4. kompoziti.



Sl. 2. Klasifikacija tehničkih materijala

Takva je klasifikacija dosljednija: tipična metalna svojstva uvjetovana su metalnom kemijskom vezom, keramička svojstva kombinacijama ionskih i kovalentnih veza, a polimerna svojstva visokim stupnjem kovalentnog vezanja. Ostale kategorije mogu se prepoznati kao razredi metala, keramika i polimera (slitine su višefazni metali, cementsi su keramike, plastike i gume su polimeri) ili su kompoziti (beton, drvo, papir).

Svi višefazni materijali zapravo su kompoziti, višefazni metali podjednako kao i višefazne keramike i polimeri. Međutim, povjesno je taj termin rezerviran za kombinacije dvaju ili više materijala, jednofaznih ili višefaznih, od kojih svaki ima svoje značajke te se upotrebljava i kao samostalan materijal. Kemijskim i fizikalnim vezanjem, pa sve do mehaničke montaže, postižu se kompoziti koji svojstvima nadmašuju pojedine materijale iz kombinacije. Primjer je kompozita u makromjerilu kombinacija fiberglasa i plastike, a u mikromjerilu kombinacija nastala sinteriranjem volfram-karbida i kobalta. Ne samo da staklena vlakna zadržavaju svoju individualnost u kompozitu već je zadržava i volfram-karbidi. Međutim, nemoguće je dobiti materijal iste takve strukture i svojstava polazeći od taline volframa, ugljika i kobalta u istim omjerima.

**Materijalika.** Pojava materijalike kao posebnog područja koje ujedinjuje znanost, tehnologiju i inženjerstvo materijala rezultat je nekoliko konvergentnih smjerova razvoja, počev od sredine XIX. stoljeća. Na to su utjecale duboke i sveobuhvatne promjene u metodama i ciljevima osnovnih

prirodnih i tehničkih znanosti, znanstvene i tehničke inovacije te organizacijske promjene u industriji, školstvu i državnoj upravi. Čovjekovo iskustvo i vještine u vezi s materijalima vrlo su stari, ali su organizacija znanja i znanstvena istraživanja u našem stoljeću o tome stari samo pedesetak godina, a sintetski polimeri tek pedesetak godina.

Intelektualni napredak koji je poslužio kao startna osnova materijalike fizikalne su znanosti ostvarile u drugoj polovici XIX. i prvoj trećini XX. stoljeća. Moderna metalografija počela je 1920-ih i 1930-ih godina proučavanjem kristalnih struktura, faznih promjena i teorijom o slitinama, te je postala prototip za sličan razvoj znanosti o drugim materijalima. Fizikalna je kemijska dala znanstvenu osnovu teoriji metalnih otopina i metalurškoj proizvodnji. Sredinom 1930-ih godina makromolekula je prihvaćena kao kemijska strukturalna jedinica polimera, i time je započelo istraživanje i komercijalizacija mnogih sintetskih polimera. Napredak u fizici čvrstog stanja, posebno u fizici metala u tumačenju uloge elektrona u pojavama kao što su toplinski kapacitet, feromagnetizam i fazni odnosi u slitinama, potaknuo je nov, sustavan pristup istraživanju materijala pa se stvara osnova za elektroniku čvrstog stanja.

Znanstveni i tehnički razvoj 1940-ih godina ima daleko-sežne posljedice u povijesti materijala. Razvoj nuklearnih tehnologija, posebno nuklearne energetike, zahtijevao je nove materijale i ispitivanje njihovih svojstava, zaoštiro pitanje kvalitete i standarda materijala, ubrzao razvoj nerazornih metoda ispitivanja materijala, te istraživanja pojave poput radijacijskih oštećenja materijala i difuzije u čvrstom stanju pri temperaturnom gradijentu. Razvoj plinske turbine povećao je zanimanje za visokotemperaturne materijale. Pojava tranzistora (1947) i integriranih sklopova (1959) potaknuli su razvoj elektronike čvrstog stanja i novih elektroničkih materijala i uredaja. Razvoj eksperimentalnih metoda i instrumenata u 1940-im godinama također je bitno utjecao i na razvoj materijalike. Metode radioaktivnog obilježavanja primjenjuju se u difuzijskim mjerjenjima, ispitivanju površina i vrlo preciznim kemijskim analizama. Elektronski je mikroskop omogućio strukturalna ispitivanja metala i drugih materijala. Tehnički zahtjevi drugoga svjetskog rata i poslijeratna ekonomska ekspanzija unijeli su bitne promjene i u organizacijske oblike svega što je u vezi s materijalima. Vodeće industrijske zemlje pomažu akademска i industrijska istraživanja materijala, osnivaju se široki interdisciplinarni projekti u kojima se fizičari, kemičari, metalurzi, keramičari i drugi istraživači i dizajneri materijala ujedinjuju na projektima energetike, transporta, obrane itd.

Nova faza materijalike započinje 1950-ih godina interakcijom razvoja materijala i fizike kondenzirane tvari. Rezultati su te interakcije primjena poluvodiča u komunikacijskim i informacijskim tehnikama, te mjernim i kontrolnim tehnikama, primjena lasera u novim i starim, revitaliziranim tehnikama, specijalni polimerni materijali i konstrukcijske keramike, kompoziti metala, keramika i polimera te supravodljivi materijali. Istodobno tradicijski materijali, metali i keramike, doživljavaju ne manje važan razvoj; primjer su novi tehnološki postupci iskorištavanja sirovina slabije kvalitete, visokotlačne talionice, kontinuirano kalupljenje, vakuumska metalurgija, profinjene metode obradbe i doradbe. U osnovi su tog razvoja novi spoznaji pristupa defektima u čvrstom stanju, faznim transformacijama, difuziji, tečenju, plastičnoj deformaciji i lomu.

Nove teorije, golema baza eksperimentalnih podataka i nove eksperimentalne metode i tehnike prati pojavu vlastite literature, izvan tradicijskih znanstvenih i tehničkih disciplina; primjer su časopisi Progress in Materials Science (od 1961), Materials Science and Engineering (od 1966), Advances in Materials Research (od 1967), Annual Review of Materials Science (od 1971), Materials Letters (od 1982), Journal of Materials Research (od 1986), Advanced Materials (od 1988). Porast zanimanja za gospodarske, organizacijske i društvene

aspekte materijala ogleda se u časopisima Resources Policy (od 1974), Resources an Conservation (od 1975), Conservation and Recycling (od 1976), Materials and Society (od 1977), The Journal of Resource Management and Technology (od 1983). U stalnom je porastu i broj stručnih skupova posvećenih materijalima, a i broj monografija, priručnika i udžbenika.

Osnovna su obilježja materijalike interdisciplinarnost i sistemski pristup. Znanje potrebno za unapređenje materijala i rješavanje složenih tehnoloških problema najčešće se ne podudara s organizacijom znanja po tradicijskim disciplinama. Materijalika je najprije preuzeila ulogu koordinatora aktivnosti u vezi s materijalima, da bi razvila pretpostavke (ciljeve i metode) vlastite discipline. Većina istraživanja materijala još uvijek je u okvirima tradicijskih znanstvenih (fizika, kemija, kristalografska) i tehničkih disciplina (kemijsko inženjerstvo, metalurgija, strojarstvo, građevinarstvo, elektrotehnika, energetika), ali zajednički cilj dizajniranja materijala prema uporabnim posebnostima ujedinjuje ta istraživanja unatoč tradicijskim granicama, bilo akademskim, bilo industrijskim. Definiranje biokompatibilnosti kao svojstva materijala, te utvrđivanje mjernih metoda i standarda za to svojstvo, nužno u medicinskom inženjerstvu, primjer je visokog stupnja interdisciplinarnosti.

## STRUKTURA, STANJA I SVOJSTVA MATERIJALA

**Intrinzična svojstva.** Intrinzična svojstva materijala značajke su u kojima se opisuje suodnos materijala i okoliša, pa su ta svojstva odgovori (odzivi) materijala na promjene u okolišu. Te promjene mogu biti termodinamičke naravi (temperatura, tlak) ili različite sile koje djeluju na materijal (mehaničke, električne, magnetne). Termodinamički se odzivi opisuju volumetrijskim, kalorimetrijskim i transportnim svojstvima, mehanička svojstva uglavnom su odzivi na mehaničke sile, električnim svojstvima većinom se opisuje ponašanje materijala u električnim poljima itd.

Intrinzična svojstva materijala mjerljive su značajke, pa su po svojoj prirodi makrofizikalne veličine. Odnosi među tim veličinama u osnovama su fenomenološkog opisivanja fizikalnog svijeta, pa je, razumljivo, i materijalika zasnovana fenomenološki. Sve donedavno izraci su bili isključivo makrofizikalni objekti, pa je i to pogodovalo fenomenološkom pristupu. Činjenica je, međutim, da su uspjesi materijalike u posljednjih pedesetak godina rezultat primjene mikrofizikalnih predodžbi strukture tvari u tumačenju i razradi smisla fizikalnih veličina koje su svojstva materijala. Individualnost pojedinog intrinzičnog svojstva materijala zajamčena je ako se odziv na neku promjenu u okolišu može opisati nezavisno od drugih odziva. Nezavisnost je takva opisa, međutim, relativna; sve su to odzivi istog sustava kemijskih čestica, i stoga je srodnost svojstava materijala mnogostruka. Na primjer, tvrdoča i čvrstoča redovno se nezavisno navode kao mehanička svojstva, ali očigledna je njihova srodnost: tvrdoča se mjeri kao otpornost prodiranju mjernog tijela u materijalu, to je, dakle, otpornost plastičnoj deformaciji koja se na drugi način mjeri kao čvrstoča materijala.

Praktični je pristup svojstvima tehničkih materijala da se materijal očituje samo onim svojstvima po kojima je zanimljiv u primjeni i koja se razmjerno lako određuju. Tako je vlačna čvrstoča važno svojstvo metala i po njezinoj se vrijednosti metal odabire kao stvarni konstrukcijski materijal, ali nije bitna za keramike jer je vlačna čvrstoča keramika niska (pa se po tom svojstvu keramike ne odabiru kao materijali) i teško se određuje. Naime, u napregnutim krhkim materijalima mikronapukline lako propagiraju, pa je i bitno stanje površine: čvrstoča je, naime, materijala grube površine mnogo manja od čvrstoče istog materijala fine površine. U tom je smislu životnost tipične keramike malena. S druge strane, keramike imaju izvanrednu tlačnu čvrstoču, i odabiru se po tom svojstvu, pa je za njih zanimljivo ponašanje pri ispitivanju savijanjem, što se mjeri poprečnom prekidnom čvrstočom koja je usporediva s vlačnom čvrstočom.

Ponekad se iz praktičnih razloga ili kao povjesno naslijede jedna te ista priroda materijala višestruko opisuje fizikalnim veličinama. Vrlo je ilustrativan primjer toga povezanost indeksa loma dvaju optički prozirnih materijala i relativne permitivnosti (stariji naziv: relativna dielektrična konstanta) tih materijala. Indeks loma se definira u geometrijskoj optici kao omjer sinusa upadnog kuta i sinusa kuta loma na razdjelnici dvaju prozirnih materijala. Fizikalna optika pokazuje da je to zapravo omjer brzina svjetlosti u ta dva materijala. Budući da se širenje svjetlosti može opisati elektromagnetskim valom, a brzina širenja elektromagnetskog vala određena je električnim i magnetnim svojstvima materijala, onda i indeks loma mora biti jednoznačno vezan s tim svojstvima. Detaljnije, kvadrat brzine širenja elektromagnetskog vala obrnuto je razmjeran produktu permitivnosti i permeabilnosti materijala, pa je za materijale 1 i 2 indeks loma

$$n_{1,2} = (\epsilon_{r2}/\epsilon_{r1})^{1/2}, \quad (1)$$

gdje su  $\epsilon_r$  relativne permitivnosti, a uzima se u obzir da su razlike relativnih permeabilnosti zanemarljive. Nije, dakle, nužno definirati ova svojstva, indeks loma i relativnu permitivnost za neki prozirni materijal, ali je praktično rabiti ih ova. Tehnike mjerjenja tih svojstava sasvim su nezavisne.

Većina intrinzičnih svojstava izrazito ovisi o temperaturi i tlaku, jer temperatura određuje fazna stanja i kinetiku strukturnih jedinica materijala, a tlak utječe na tzv. slobodni obujam o kojem ovise sve transportne pojave u materijalu. Kad dva intrinzična svojstva pokazuju istu temperaturnu ovisnost, to redovito pokazuje njihovu zajedničku prirodu. U koherentnom sustavu mjernih jedinica, kao što je Medunarodni sustav (SI), zajednička priroda iskazuje se često istom jedinicom; tako npr. difuznost, toplinska difuznost i kinematička viskoznost imaju istu jedinicu SI,  $m^2 s^{-1}$ , jer je u njihovoj osnovi djelotvornost toplinskog gibanja molekula u izjednačavanju određenog parametra sustava (poništavanju gradijenta tog parametra nametnutog okolišem), u ovom primjeru koncentracije otopljene tvari, temperature i brzine tečenja.

**Veza strukture i svojstava.** Znanost se o materijalima osniva na pretpostavci da se svojstva materijala mogu razumjeti, pa onda na njih može i utjecati ako se pozna građa (struktura) materijala. Ta se pretpostavka pokazuje plodonosnom ako se uspješno definiraju strukturne jedinice materijala i dinamika tih jedinica. Naime, sve su tvari gradene od atoma (preciznije, od kemijskih čestica: atoma, iona, molekula i slobodnih radikala), ali to je samo polazna spoznaja o strukturi materijala. Ne samo da pojedini tipovi atoma ostvaruju specifične veze nego postoji i vrlo bogata hijerarhija strukturalnih jedinica materijala, od atoma do makrofizikalnog tijela, kojima je energija vezanja i do tisuću puta manja od energije kemijske veze, ali unatoč tome mogu bitno odrediti ponašanje materijala. Kako je čitav taj pristup u službi opisivanja svojstava materijala, a svojstva materijala su odzvi na promjene u okolišu, to je kriterij za postojanje neke strukturne jedinice samostalnost (nezavisnost) takva odziva.

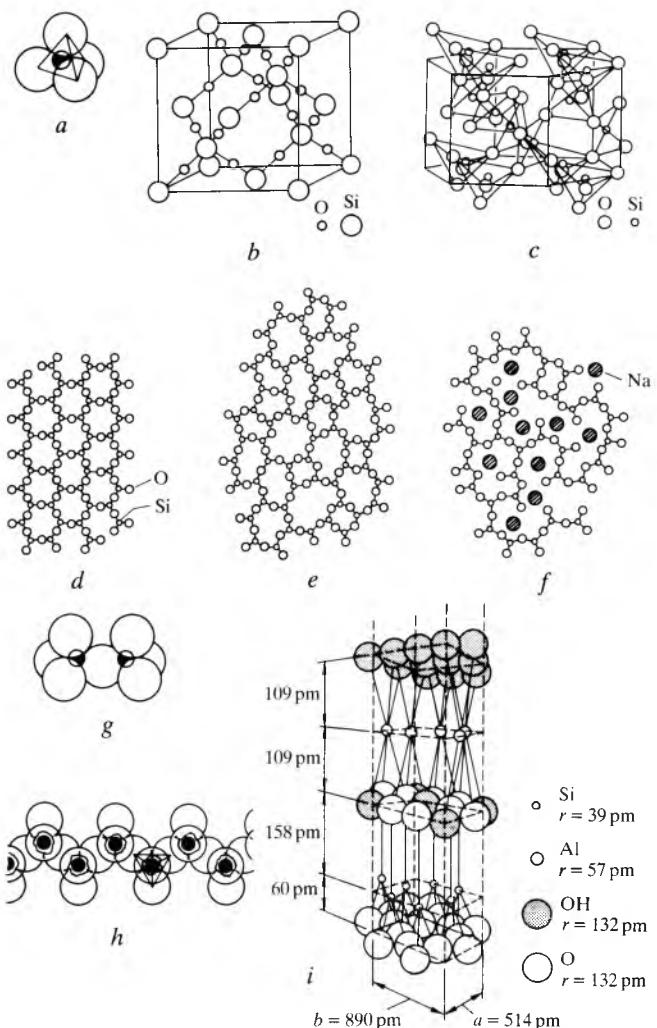
Dvojake su posljedice tog pristupa: 1. strukturalna jedinica materijala mora biti definirana ne samo statički (tipovi atoma, tipovi vezanja atoma i energije vezanja, prostorni raspored atoma) nego i kinetički (stupnjevi slobode atoma i atomnih skupina te aktivacijske energije za pojedine stupnjeve gibanja); 2. strukturne jedinice materijala i njihova hijerarhija nisu nužno isti za različita fizikalna svojstva. Statički identične strukturne jedinice ne moraju to biti i kinetički. Jedni te isti atomi u nekom su materijalu istodobno elementi strukturalnih jedinica različite hijerarhijske razine za neko fizikalno svojstvo, kao i strukturalnih jedinica različitih hijerarhijskih sljedova za različita fizikalna svojstva. To se može dobro pokazati primjerom polimernog materijala: svi se atomi u strukturi tog materijala mogu opisati makromolekulom kao kemijskom strukturalnom jedinicom, ali dok pri temperaturama nižim od staklišta atomi neposredno odgovaraju na vanjsku silu raste-

zanja (energijska elastičnost, Hookeova elastičnost), pri višim temperaturama na tu silu odgovaraju segmenti makromolekula (gumasta elastičnost, entropijska elastičnost) koji su kinetičke jedinice toplinskog gibanja aktiviranog pri tim temperaturama. Ni u jednom ni u drugom slučaju makromolekula neposredno ne određuje ponašanje materijala. Zato se pri temperaturi nižoj od staklišta makromolekulni materijal ponaša poput niskomolekulnog stakla, a na temperaturi višoj od staklišta njegovo je ponašanje sličnije nekom drugom polimernom materijalu s kinetičkom jedinicom (segmentom) približno iste aktivacijske energije toplinskog gibanja, bez obzira na kemijski sastav, nego što je slično materijalu od identičnih makromolekula, ali drugačije nadmolekulne strukture, npr. s preferiranim orijentacijom makromolekula ili s različitim stupnjem kristalnosti.

Prirodu materijala karakterizira njihova kemijska struktura, dakle tipovi kemijskih čestica i kemijskih veza, što je temelj klasifikacije materijala na metale, keramike i polimere. Na razini kemijske strukture određena je i polazna geometrija strukture materijala, ali makrostrukturne karakteristike mogu biti bitno različite od mikrostrukturnih, ovisno o drugim tipovima veza, ponekad nazivanim fizikalnim, u strukturi materijala. Kako te druge veze nisu specifične (u smislu kemijske valentnosti), a ni energija vezanja im nije diskriminatorska, mnoga je fizikalna svojstva svršishodnije vezati s makrogeometrijom strukture.

**Uređenost strukture.** Osnovni je geometrijski parametar strukture materijala stupanj uređenosti sustava kemijskih čestica te strukture. Samo su plinovite faze potpuno neuredene, sve su ostale fizikalne faze u nekom stupnju uređenosti bliskog ili dalekog dosegaa. Raznovrsnost uređenosti strukture i promjena svojstava s tim u vezi dobro se mogu prikazati primjerom silikata (v. Silicij). Atom silicija čvrsto se veže sa četiri atoma kisika u tetraedarsku strukturu jedinicu  $\text{SiO}_4$  (sl. 3a), osnovu svih silikata. Čisti silicij-dioksid ima u svojem visokotemperaturnom obliku ( $\beta$ -kristobalit, sl. 3b) dijamantnu kubičnu strukturu u kojoj je jedinica  $\text{SiO}_4$  na svakom atomnom položaju; u toj je strukturi svaki atom kisika most među atomima silicija, pa jedinice  $\text{SiO}_4$  čine periodičku trodimenijsku mrežu. Niskotemperaturni oblik čistog silicij-dioksida ( $\alpha$ -kremen, sl. 3c) ima nižu simetriju, ali također ima periodičku trodimenijsku mrežu jedinica  $\text{SiO}_4$ . Specifičnost kemijskog vezanja silicija i kisika u silicij-dioksidu može se, međutim, ostvariti i u neperiodičkom trodimenijskom mrežom jedinica  $\text{SiO}_4$ , kako je to u amorfnim strukturama silikatnih stakala (sl. 3d i 3e prikazuju tu razliku dvodimenijski). Staklasti silicij-dioksid na temperaturi  $\sim 1200^\circ\text{C}$ , velike je čvrstoće i postojanosti i ima malu toplinsku šrivost, što ga čini prikladnim za neke posebne namjene, ali mu je prerađljivost malena zbog velike viskoznosti.

Dodatkom metalnih oksida, obično  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{CaO}$ , viskoznost mu se smanjuje, jer pozitivni ioni kidaju trodimenijsku mrežu (sl. 3f, dvodimenijski prikaz); atom kisika na koji se vežu pozitivni ioni ne premošćuje više dva atoma silicija. Obično prozorsko staklo (približno 70%  $\text{SiO}_2$ , 10%  $\text{CaO}$ , 15%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) lako se oblikuje pri  $700^\circ\text{C}$ , a staklo Pyrex (80%  $\text{SiO}_2$ , 13%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) oblikuje se pri temperaturi višoj od  $800^\circ\text{C}$ , ali ima bolju udarnu toplinsku postojanost (v. Staklo). Trodimenijska mreža jedinica  $\text{SiO}_4$  može se potpuno izmjeniti metalnim oksidima. Nekoliko je takvih izrazitih prostornih struktura. Ako je omjer  $\text{MO}/\text{SiO}_2$ , gdje je M metalni ion, jednak 2 ili veći, sve su jedinice  $\text{SiO}_4$  međusobno odijeljene, vezane su samo molekulama MO; olivin, najrašireniji materijal Zemljine kore, silikat je tog tipa. Ako je omjer  $\text{MO}/\text{SiO}_2$  nešto manji od 2, tako da je jedan atom kisika zajednički za dvije jedinice  $\text{SiO}_4$ , nastaje dimerna struktura (sl. 3g), a daljim smanjivanjem omjera  $\text{MO}/\text{SiO}_2$  nastaju polimerne strukture. U lančastoj strukturi sudjeluju dva atoma kisika svake jedinice  $\text{SiO}_4$  u vezanju tih jedinica u osnovni skelet  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  (sl. 3h), dok ostala dva kisika čine ionske veze s MO koje povezuju lance. Kako su te ionske veze slabije od veza  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ , materijal je vlaknast, npr. azbest. Ako tri atoma kisika svake jedinice



Sl. 3. Strukturne jedinice i strukture silikata. a) tetraedarska struktura jedinica, mer  $\text{SiO}_4$ , b) struktura  $\beta$ -kristobalita, dijamantna kubična struktura s tetraedrom  $\text{SiO}_4$  u svakom atomnom položaju, c) struktura  $\alpha$ -kremena, d) periodička dvodimenijska struktura  $\text{SiO}_2$ , e) neperiodička dvodimenijska struktura  $\text{SiO}_2$ , f) dvodimenijska struktura natrij-silikatnog stakla, g) dimer  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , h) lančasta silikatna struktura, i) linsnata struktura kaolinske gline ( $r$  = polumjer)

$\text{SiO}_4$  sudjeluju u vezanju tih jedinica u dvodimenijske mreže, nastaju slojevitne (linsnate) strukture poput gline i tinjca. Linsnati silikati velike su čvrstoće u ravnni listu, ali lako pucaju i kalaju se između listova. Metalni se ion pretežno smješta na onoj strani lista na kojoj je višak kisikovih atoma (sl. 3i); time se list polarizira, tj. naboju mu je na jednoj strani pozitivan, a na drugoj negativan. Takva je struktura izrazito sklonja interakciji s vodom: polarne se molekule vode vežu van der Waalsovim silama na listove silikata, djeluju kao mazivo i uzrok su plastičnosti i lakog oblikovanja gline.

Potpuna trodimenijska uređenost dalekog dosegaa karakteristika je monokristala, a češće su ograničene trodimenijske uređenosti (polikristali, zrnate kristalne strukture). Daleki je doseg u nekim strukturama, osobito polimernima, ili u jednoj dimenziji (lančaste strukture) ili u dvije dimenzije (membranaste strukture). Primjer polipropilena pokazuje koliki je utjecaj uređenosti razmještaja atomnih skupina duž polimerne lancne na svojstva tog materijala: ataktni polipropilen (skupine  $\text{CH}_3$  slučajno razmještene) smolasti je materijal male uporabne vrijednosti, omeđšava pri  $74^\circ\text{C}$ , dok su izotaktni propilen (skupine  $\text{CH}_3$ , sve na istoj strani lancne) i syndiotaktni propilen (skupine  $\text{CH}_3$ , naizmjence na suprotnim stranama lancne) upotrebljivi, razmjerno čvrsti i žilavi, kristalasti materijali s talištem  $\sim 175^\circ\text{C}$  (v. Polimerni materijali, TE 10, str. 590). Gutaperka i prirodni kaučuk iste su kemijske strukture; građeni su od poliizoprenskih makromolekula, ali dok linearni polimerni lanci krhke gutaperke imaju trans-konfiguraciju

( $\text{CH}_3$  i H su na suprotnim stranama dvostrukе veze), dotele spiralni polimerni lanci kaučuka s gumastom elastičnošću imaju *cis*-konfiguraciju.

Grupiranje atoma u čvrstom stanju geometrijski se opisuje jediničnom čelijom; pozicijama atoma, smjerovima u čeliji i ravninama u čeliji opisuje se simetrija te skupine, a ponavljanjem skupine u prostoru po pravilima te simetrije opisuje se daleki poredak kristalne strukture (v. *Kristalografska tehnika*, TE 7, str. 370). Kristalni smjerovi i kristalne ravnine, te odgovarajuće linearne i plošne gustoće tumače anizotropiju fizikalnih svojstava, ponekad i samu prirodu tih svojstava. Atomi metala gusto su slagani u kristalnim ravninama, pa materijal na naprezanje nametnuto izvana odgovara klizanjem tih ravnina jedne u odnosu na drugu, što metalima daje karakterističnu plastičnu rastezljivost. Kompleksne kombinacije ionski i kovalentno vezanih atoma u kristalnim strukturama keramika niže su simetrije, a kristalne ravnine manje gustoće, pa je za keramike karakterističan krhak lom. Gustoća slaganja nije sama po sebi indikativna za čvrstoću materijala (dijamant, npr., nije gusto slagana struktura), ali pokazuje mogućnosti uvodenja primjesa (drugi atomi) u strukturu.

Obujam materijala s jedinstvenim stupnjem uredenosti, tj. homogena agregacija kemijskih čestica, naziva se strukturnom fazom; s kemijski istim sastavom ostvarive su različite strukturne faze (tzv. alotropija), npr.  $\alpha$ -željezo (prostorno centrirana kubična čelija) i  $\gamma$ -željezo (plošno centrirana kubična čelija). Alotropne faze redovito su i različito gusto slagane; npr. visokotemperaturna faza titana (prostorno centrirana kubična čelija) hlađenjem prelazi pri  $880^\circ\text{C}$  u niskotemperaturnu fazu (heksagonalna gusto slagana čelija) sa 3,3% manjim obujmom. Uporabna strukturna faza materijala određena je ne samo uporabnim uvjetima (temperatura, tlak, opterećenje) nego i prošlošću materijala. Tako su, npr., u ravnotežnim uvjetima i pri atmosferskom tlaku tri alotropne faze silicij-dioksida: hlađenjem taline prvo nastaje kristobalit ( $1713\cdots1470^\circ\text{C}$ ), zatim tridimit ( $1470\cdots870^\circ\text{C}$ ), pa kremen ( $<870^\circ\text{C}$ ). Ako uvjeti nisu ravnotežni, što je već i pri umjerenim brzinama hlađenja, neće nastati nijedna od spomenutih kristalnih faza, nego će nastati staklo. Također je moguće zadržati visokotemperaturnu fazu kao što je kristobalit do sobne temperature, i rastaliti kremen bez transformacije u visokotemperaturne faze. Neravnotežne strukturne faze česte su u keramikā, jer njihove kompleksne kristalne strukture teško nukleiraju i rastu iz taline. Visoka simetrija metalnih kristalnih struktura ublažuje uvjete kristalizacije, i zato je metal teško zadržati u staklastom stanju. Ekstremno visoke brzine hlađenja talina metala,  $10^5\cdots10^8\text{ K/s}$  (koje se postižu specijalnim postupcima kao što je centrifugalno lijevanje) nužne su za dobivanje amorfnih metala.

**Strukturni defekti.** Daleki poredak u kristalnim strukturama tehničkih materijala narušavaju defekti. To su: 1. točkasti defekti – atomi koji nedostaju (praznine), 2. linearni defekti – nizovi atoma koji nedostaju (dislokacije), 3. površinski defekti – granice zrna, 4. prostorni defekti – stvarne šupljine u materijalu, pore.

Točkasti defekti ne utječu znatno na tipična mehanička svojstva materijala, ali su važni za difuziju stranih atoma u rešetku i promjenu mnogih fizikalnih svojstava tim putem; izrazit su primjer za to električna, magnetna i optička svojstva keramika i polimera. Vrlo su važne za mehaničku čvrstoću dislokacije, jer one pogoduju klizanju kristalnih ravnina. Granica tečenja metalnih monokristala bez dislokacija viša je od  $7 \text{ GN/m}^2$ , blizu teorijske vrijednosti, dok su te vrijednosti za tehničke metale desetak puta niže.

Kristalni tehnički materijali vrlo su rijetko jedinstvene kristalne strukture u čitavu obujmu: materijal je zrnate strukture i daleki doseg ograničen je u obujmu zrna. Premađa je zrnata struktura degradacija dalekog poretku, to nije nužno i degradacija svojstava materijala, dapače, upravo suprotno, zrnata struktura dopušta kontrolu, promjene i unapređenje svojstava. Svojstva takva materijala ovise ne samo o danoj kristalnoj strukturi nego i o veličini zrna, površini (obliku)

zrna i prostornom rasporedu zrna. Granice zrna prijeće razvoj defekata kristalne rešetke, što je predviđet velike vlačne čvrstoće metala. Stakla su vrlo male čvrstoće jer njihova homogena struktura nije zapreka stvaranju defekata (mikronapuklina). Nedavno razvijene specijalne keramike, kao što je pirokeram, polaze od staklaste faze, u kojoj se zatim postupcima toplinske obradbe i dodatnom nukleacijom razvija sitnozrnata kristalna faza koja povećava čvrstoću materijala. Metal se izvlači deformacijom zrna, a deformacijska su svojstva metala različita u različitim smjerovima ne samo zato što smjerovi u kristalnoj strukturi zrna nisu ravnopravni nego i zato što ovise o obliku i prostornom rasporedu zrna. Tvrdoča i čvrstoča redovno opadaju s porastom veličine zrna, jer su granice zrna zapreka plastičnom tečenju. Premda kristalna struktura unutar zrna može biti savršena, površina je zrna nepravilna, jer je rast zrna bio sprečavan drugim zrnima ili graničnim površinama. Pri napuštanju metala i metalnih slitina nenapregnuta se struktura uspostavlja rastom malih zrna, istih dimenzija u svim smjerovima, unutar starih plastično deformiranih zrna i na starim granicama zrna. Kristalasti polimerni materijali redovno su prozračni (propuštaju svjetlost), ali nisu prozirni, jer se svjetlo raspršuje na granicama zrna. Prozirnost amorfognog polimera može se postići i za kristalasti polimer ako se talina linearног polimera hlađi toliko brzo da nastala kristalna područja budu manja od valne duljine prolazne svjetlosti.

**Višefazni sustavi.** Kad je neka strukturna faza u dodiru s drugom, različitom strukturnom fazom, prijelazni procesi mogu uzrokovati promjene polazne faze ili nastajanje višefaznog materijala s polaznim ili s novim (kombiniranim, prijelaznim) fazama ili s polaznim i novim fazama. Ako strani atomi ulaze u osnovnu strukturu supstitucijski i intersticijski (tzv. čvrste otopine), materijal po svom ponašanju ostaje monofazan, ali promijenjenih svojstava. Tako, npr., supstitucijski atomi nikla u plošno centriranoj kubičnoj strukturi bakra čine materijal čvršćim od oba čista materijala, bakra i nikla. Nastanak čvrstih otopina ograničen je kemijskom (slična elektronegativnost) i fizikalnom podobnosti (veličina stranih atoma, kristalna struktura), pa stoga češće nastaju višefazni materijali. Praktički su važni višefazni materijali kojima integralnost osigurava jedna kontinuirana faza (matrična) u čitavu obujmu materijala.

Svojstva višefaznih materijala odražavaju prirodu, veličinu, oblik, udio, raspodjelu i orientaciju faza u materijalu. Ravnotežni uvjeti višefaznih sustava opisuju se faznim dijagramima (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 377), ali za poznavanje tvorbe i uporabnih promjena tih sustava treba poznavati i kinetiku neravnotežnih procesa (difuzija, odjeljivanje, nukleacija i rast), jer faze tehničkog materijala često, ponekad i namjerno, nisu u ravnoteži. Fazni dijagrami pokazuju ovisnosti faza o temperaturi i sastavu: iz njih je moguće za određeni sastav očitati redoslijed nastajanja faza pri hlađenju, pratiti njihove promjene pri zagrijavanju i odrediti sastav i udio pojedine faze na određenoj temperaturi. Zagrijavanje višefaznog materijala često je uvod u neravnotežne procese. Tim je procesima relativno jednostavno upravljati; npr. grafitna faza čelika redovno precipitira poput pahuljica, ali dodatak magnezija od samo 0,05% utječe na nukleaciju tako da grafit kristalizira u obliku sferičnih zrna, čime se plastična rastezljivost povećava od 1% na 20%, a čvrstoča i nekoliko puta.

Željena svojstva višefaznog materijala postižu se tijekom tvorbe materijala pretvorbama kapljevina-čvrsto i pretvorbama u čvrstom stanju (čvrsto-čvrsto). U pretvorbama kapljevina-čvrsto izborom se uvjeta nukleacije, brzinâ hlađenja i temperaturnih gradijenata postiže željena veličina i oblik faza (zrna) i eutektičnost kompozicije, a pretvorbama u čvrstom stanju transformiraju se faze, mijenja tip i stupanj uredenosti (rekristalizacija, red-nered), uvođe se metastabilne faze neravnotežnim procesima (npr. brzim hlađenjem) i nastaje očvršćivanje hladnom obradom i postupcima toplinske obradbe. Željena struktura višefaznog materijala postiže se ponekad tek pri uporabi. Tako, npr., hlađenjem taline bakra sa 30% olova nastaje dvofazna zrnata struktura: zrna

bakra s primjesom olova (čvrsta otopina) i mala sferična zrna praktički čistog olova. Taj je dvofazni materijal manje čvrstoće od monofaznog bakra, ali atraktivnih uporabnih svojstava u ležajima: pri opterećenju olovo iz sferičnih zrna difundira na površinu ležaja stvarajući pokrovni film maloga faktora trenja.

**Simetrija strukture i anizotropnost svojstava.** Uređenost dalekog doseg je anizotropiji fizikalnih svojstava. Izrazit su primjer svojstva monokristala u različitim kristalnim smjerovima; npr. modul elastičnosti monokristala željeza iznosi  $2,83 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$  u smjeru (111), a  $1,24 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$  u smjeru (100) prostorno centrirane kubične rešetke. Željezu je modul elastičnosti  $2,07 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ , što je prosječna vrijednost svih orientacija u zrnatoj strukturi tog materijala. U nekim je primjenama anizotropija poželjna; npr. u proizvodnji transformatorskih čeličnih limova svrstavanjem skupine smjera (100) u ravnini lima znatno se smanjuju histerezni gubici elektromagnetne energije u toplinu. Neke keramike imaju različitu linearnu toplinsku rastezljivost u različitim kristalnim smjerovima, a polikristali pucaju pri zagrijavanju; niža simetrija čini anizotropnost svojstava izrazitijom.

**Toplinsko gibanje strukturalnih jedinica i relaksacijski procesi.** S obzirom na svojstva važna je ne samo geometrijska uređenost sustava kemijskih čestica nego i vremenska skala takve uređenosti. Niskomolekulne kapljevine i niskomolekulne amorfne tvari geometrijski su istog stupnja uređenosti (uređenost bliskog doseg), ali dok se za kapljevine pri sobnoj temperaturi trajanje takve uređenosti mjeri nanosekundama (bliski se poredak za neki uočeni atom raspada i taj se atom uključuje u novi poredak istog tipa, ali ne s istim susjedima), dotle je bliski poredak amorfnih tvari postojan stotinama i tisućama godina. S obzirom na svojstva tehničkih materijala toplinsko gibanje strukturalnih jedinica važno je iz dva aspekta:

1. U tzv. relaksacijskim procesima toplinskim gibanjem strukturalnih jedinica uspostavlja se termodinamička ravnoteža, i to u samom materijalu i između materijala i okoliša nakon promjena nametnutih okolišem (početak ili prestanak djelovanja vanjske sile, promjena temperature i sl.). Ako je uspostavljanje ravnoteže (relaksacijsko vrijeme) uspoređivo s vremenskom skalom promjena u okolišu, materijal u cikličkim procesima ne može u potpunosti slijediti te promjene, što se opisuje histereznim pojavama i odgovarajućim gubicima energije (faktor gubitaka, kut gubitaka i sl.). Zaostala (izgubljena) energija zagrijava tijelo (izradak), pa kako većina fizikalnih i kemijskih svojstava materijala ovisi o temperaturi, ta pojava može uzrokovati nepovoljne promjene svojstava i degradaciju strukture materijala.

2. Ako su promjene u uređenosti strukture (rekristalizacija, nukleacija i promjene u zrnatoj strukturi te druge fazne promjene) na vremenskoj skali usporedive s vijekom materijala, onda te promjene svojstava materijala mogu bitno mijenjati njegovu uporabljivost. Promjene u uređenosti strukture često su kombinirani efekt mehaničkih naprezanja i toplinskih (relaksacijskih) procesa, jer su napregnute strukture energijski sklone preuređivanju. Mnogo je primjera gdje su materijali zatajili u kritičnim primjenama (avioni, brodovi, mosne konstrukcije) zbog dugotrajnih promjena strukture.

Osobitosti mehaničkih i toplinskih svojstava polimernih materijala proizlaze iz toga što je energija toplinskog gibanja segmenata makromolekule pri svakodnevnim temperaturama usporediva s energijom van der Waalsovih i vodikovih veza među makromolekulama. Relaksacijska vremena zbog gibanja segmenata reda su veličine sekundi, minuta pa i dana, dakle upravo usporedivo s uporabnim procesima. Razvoj visokoelastične (gumaste) deformacije, puzanje materijala, toplinska i mehanička (obradba prema uporabi) postojanost oblike i svojstvo prisjetljivosti manifestacije su te činjenice.

**Faze i fazne promjene.** Ovisnost intrinzičnih svojstava o geometriji i dinamici strukture materijala fenomenološki je opisana fizikalnim stanjima i fazama materijala. Uz poznate statičke strukturne parametre, fizikalno stanje materijala kao sustava čestica u nekom je obujmu termodinamički određeno

temperaturom i tlakom tog stanja. Niz fizikalnih stanja sustava gdje neko fizikalno svojstvo ne doživljava skokovito promjenu naziva se *fizikalnom fazom*. Valja naglasiti da se faza uvijek definira s obzirom na određeno fizikalno svojstvo. Međutim, zbog srodnosti fizikalnih svojstava, faze se često podudaraju. Primjer su takvih faza agregatna stanja (plinovito, kapljivo i čvrsto), jer se mnoga fizikalna svojstva, posebno mehanička i toplinska, skokovito mijenjaju pri talištu i vrelihu. Međutim, to nije uvijek tako, npr. sivi lijev i talina tog materijala mehanički su različite faze, ali im se električna provodnost povećava  $\sim 0,6\%/\text{C}$  i ne mijenja se skokovito u talištu ( $1535^\circ\text{C}$ ), pa bi s obzirom na to fizikalno svojstvo bila riječ o istoj fazi. S druge pak strane, isti sivi lijev pri temperaturama nižim od Curieove za taj materijal ( $770^\circ\text{C}$ ) i pri temperaturama višim od nje, magnetski su različite faze: na nižima je feromagnetska faza, a na višima paramagnetska faza.

### IZBOR MATERIJALA

**Primarna i sekundarna svojstva.** Svojstva materijala važna su, u različitim stupnjevima, svim dizajnerima: arhitektima, dizajnerima pokušta, dizajnerima umjetničkih tvorevina, dizajnerima proizvoda široke potrošnje, industrijskim dizajnerima uređaja, strojeva i postrojenja. Ali dok su dizajnerima umjetničkih tvorevina primarna estetska svojstva, uz minimum mehaničkih zahtjeva (mehanički integritet i postojanost), dizajnerima proizvoda široke potrošnje primarna je preradljivost i cijena, a industrijskim dizajnerima mnoga osnovna i procesna svojstva materijala. Rad industrijskih dizajnera uvelike je određen standardizacijom, metodama ispitivanja i kontrole kvalitete materijala. Vrijednosti nekih svojstava, kao što je npr. prijelomna čvrstoća krhkih čvrstih materijala poput konstrukcijskih keramika, statističkog su karaktera. Varijacije svojstava keramike i polimera, prirodnih i sintetskih, te kompozita na njihovoj osnovi, veće su nego u metalu: isti materijali od dvaju izvora mogu se po signifikantnim svojstvima razlikovati za faktor dva; to nameće drugačije standarde i tolerancije u dizajnu proizvoda. Ponekad dizajner mora extrapolirati postojeće podatke u područje koje nije standardizirano, oslanjajući se na iskustvo i matematičko modeliranje.

Sve do XIX. st. mehanička su svojstva bila seleksijska (primarna i kritična) u upotrebi materijala. Od sredine XIX. st. stalno raste količina materijala s drugim primarnim svojstvima, zbog novih tehnoloških postupaka i novih industrija (tabl. 5); industrija elektrotehničkih proizvoda postaje nosilac istraživanja i razvoja materijala. U našem se stoljeću razvoj u tom smjeru ubrzao nuklearnom energetikom i elektronikom.

Tablica 5  
NEMEHANIČKA PRIMARNA SVOJSTVA U RAZLIČITIM PODRUČJIMA DJELATNOSTI

Područje djelatnosti	Primarna svojstva
Elektroenergetika	električna, magnetna
Nuklearna energetika	nuklearna
Solarna energetika	fotonaponska, toplinska difuznost
Komunikacije	električna, elektronska, optička
Masovni proizvodi	preradljivost
Zdravstvo	biokompatibilnost

U mnogim su primjenama jednako važna i sekundarna svojstva. Tako, npr., materijal optičkih kabela mora zadovoljiti kriterijima optičkih svojstava, važnim za prijenos svjetlosnog signala, tako i mehaničkom čvrstoćom. Takoder, medicinski i dentalni materijali moraju optimirati biokompatibilnost i mehaničke zahtjeve.

Kemijska postojanost, u prvom redu korozionska postojanost, pristupačna i konkurentna cijena te dugoročna raspoloživost važni su kriteriji u izboru materijala. Pouzdanost materijala posebno je kritična u telekomunikacijama, zrakoplovnom prometu, svemirskoj tehnici i nuklearnoj energetici. Za svaku automatiziranu proizvodnju zahtijeva se visoka ujednačenost kvalitete materijala.

Uporabna svojstva materijala nisu uvijek odlučujuća; podatnost materijala praoiblikovanju, obradbi i doradbi može cijenom proizvoda, pa i estetskim svojstvima proizvoda, biti važan činilac u izboru materijala. Tradicija upotrebe nekog materijala i čitava tehnološka infrastruktura oko tog materijala, uključujući ljudske i tehničke kapacitete, mogu prevagnuti u odnosu na drugi, intrinzički podobniji materijali.

**Uvjeti uporabe.** Izbor materijala započinje definiranjem uvjeta uporabe. To su: temperatura, temperaturne razlike i brzine temperaturnih promjena; tlak, tlačne razlike i brzine promjene tlaka; opterećenje i brzina promjene opterećenja i rasterećenja; kemijska agresivnost okoliša; izloženost zračenju (ultraljubičastom, rendgenskom, nuklearnom); očekivani uporabni vijek.

Uporabna temperatura i tlak te kemijska svojstva okoliša, posebice ili u kombinaciji, bitno utječu na izbor materijala. Više radne temperature odmah isključuju mnoge materijale, pa, npr., uporaba pri  $500^{\circ}\text{C}$  isključuje mogućnost uporabe aluminijskih i magnezijskih slitina. Dulja uporaba pri višim temperaturama, čak i pri relativno malim opterećenjima, može uzrokovati puzanje. Međutim, uporabni uvjeti definirani su ne samo intervalom vrijednosti svojstava materijala u tim uvjetima, nego i dopustivim brzinama promjena (vremenskom derivacijom) i gradijentima (prostornom derivacijom) tih svojstava. Temperaturne su razlike uzrok toplinskih naprezanja u materijalu i utječu na kemijske reakcije sinteze i degradacije materijala. Uporabni tlak znatno utječe na većinu svojstava materijala, a i tlačne su razlike često jednakovarne. Kolebanja tlaka ili tlačnih razlika mogu uzrokovati umor materijala. Brzine promjene opterećenja i rasterećenja moraju biti primjerene brzini razvoja elastične deformacije u materijalu, kako bi se izbjegle nepovratne promjene u strukturi materijala. Kemijska agresivnost okoliša zahtjeva primjerenoš (kompatibilnost) materijala okolišu kako bi degradacija materijala zbog kemijskih promjena, uključujući i koroziju, u uporabnim uvjetima bila u podnošljivim granicama. Elektromagnetsko zračenje dovoljno visokih frekvencija i čestično zračenje mogu uzrokovati promjene fizikalnih i kemijskih svojstava materijala, pogotovo materijala s tzv. unutrašnjim površinama (višefaznih materijala i kompozita). Tako se, npr., korozivnost cirkonijskih slitina u nuklearnim reaktorima povećava najmanje deset puta.

## PREGLED MATERIJALA

**Metali.** Najveća je prednost metala i metalnih slitina kao konstrukcijskih materijala njihova sposobnost da podnose i prenose mehanička naprezanja te preradljivost toplinskim i mehaničkim postupcima. Visoka elektronska vodljivost i magnetna svojstva čine ih osnovnim elektrotehničkim materijalima.

Samo je nekoliko osnovnih metalnih struktura (tipičnih jediničnih celija), ali ih visoka simetrija čini vrlo kompatibilnim, tako da se primjenjuje nekoliko tisuća metalnih slitina. Tradicijski se metalne slitine klasificiraju kao željezne (ferolegure, kojima je osnova željezo) i neželjezne, pa su čak i metalurzi u nekim zemljama specijalizirani na toj osnovi. Ta je podjela neodrživa, jer npr. slitine nikla imaju više zajedničkog sa željeznim nego sa cincanim slitinama.

S obzirom na opseg proizvodnje, ističe se pet osnovnih konstrukcijskih metala: željezo, aluminij, bakar, nikal i magnezij. To, međutim, ne daje pravu sliku važnosti pojedinih metala, jer se još dvadesetak drugih metala upotrebljava za tvorbu slitina da bi se promijenila svojstva osnovnih konstrukcijskih metala. Tako je, npr., u slitinama čvrstoča čistog aluminija povećana 20 puta, bakra 14 puta i željeza 13 puta, dok istodobno plastična rastezljivost nije znatno izmijenjena. Udio slitina pet spomenutih metala u masi svih konstrukcijskih metala iznosi više od 95%, a od toga je udio željeznih slitina 85%. Željezo svakako ima izuzetno mjesto među konstrukcijskim materijalima: željezne slitine su širokog raspona mikrostruktura i svojstava, od lako kalupljiva sivo željeza do specijalnih čelika visoke čvrstoće, a i najjeftinije su. Posebni zahtjevi, kao što je mala gustoća ili velika kemijska postojanja,

ost, električna i magnetna svojstva, daju prednost drugim metalima i njihovim slitinama. Pri visokim temperaturama upotrebljavaju se molibden, tantal, volfram i renij, u nuklearnim reaktorima cirkonij i hafnij. Posebno su razvijene slitine (nazvane superlegurama) za upotrebu pri višim temperaturama ( $800\cdots1100^{\circ}\text{C}$ ). Osnova im je visokosimetrična struktura (prostorno centrirana kubična celija) kombinacije nikla, željeza i kroma, a velika čvrstoća i kemijska postojanost (otpornost prema oksidaciji) pri višim temperaturama postižu se dodavanjem aluminija, titana, molibdена, cirkonija, bora i hafnija. Skupocjeni metali (zlato, srebro, platina, paladij, rodij, rutenij, osmij, iridij) u mnogim današnjim tehničkim primjenama opravdavaju svoju cijenu.

**Keramike** su najrašireniji konstrukcijski materijali, a obuhvaćaju: a) prirodne keramike (sedimentni i vulkanski kamen te minerale, uključujući i led), b) staklaste keramike na osnovi gline (za grnčariju, porcelane, pločice, ciglu i sl.), c) cemente (v. *Cementi*, TE 2, str. 585), d) stakla na bazi silicij-dioksida (v. *Staklo*) i e) kristalične keramike (konstrukcijske keramike za posebne namjene).

Keramikama su zajednička svojstva nemetalni karakter i krhko čvrsto stanje velike tvrdoće (v. *Keramika*, TE 7, str. 63). Stoga su osnovni parametri novoga dizajna modul loma (poprečna prekidna čvrstoća, granično površinsko naprezanje pri savijanju) i udarna toplinska postojanost (sposobnost čvrstog materijala da odoli naglim temperaturnim promjenama). Većina je keramika porozna i zato su keramike u širokom rasponu gustoća i kvalitete s obzirom na oblik, veličinu i obujamni udio pora; uobičajena je relativno visoka poroznost od 20%. Pore slabе materijal, ali ne koncentriraju naprezanja ako su zaobljenih ploha. Opasnije su mikronapukline koje zaostaju tijekom pravljenja materijala ili nastaju zbog razlika u toplinskim širivostima ili modulima elastičnosti na granicama zrna ili faza. Struktura graničnih ploha zrna u kristaličnim keramikama složenija je nego u metala, jer se jednako nabijeni ioni međusobno izbjegavaju, a istodobno uvjeti valentnog vezanja na granici moraju biti zadovoljeni jednakim kao i u unutrašnjosti zrna.

Raznovrsnost keramičkih strukturalnih faza proizlazi iz raspona kombinacija ionskih i kovalentnih veza, od pretežno ionskih kao što je magnezij-oksid,  $\text{MgO}$  (keramika za talionice i ložionice), do pretežno kovalentnih kao što je silicij-nitrid,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (keramika za visokotemperaturne ležaje i dijelove strojeva). Ionske keramike spojevi su metala s nemetalom, a kovalentne keramike spojevi daju nemetalu, ponekad i čisti element, npr. dijamant, jedna od alotropskih modifikacija ugljika, savršena kovalentna keramika.

**Polimeri.** Gotovo svi biološki sistemi građeni su od polimera, koji obavljaju ne samo mehaničke funkcije (poput drveta, kosti, hrskavice i kože) nego su također regulatori kemijskih i fizikalnih te na njima zasnovanih životnih procesa. Čovjek upotrebljava prirodne polimere tisućama godina, ali sintetski polimeri materijali su našeg stoljeća (v. *Polimerni materijali*, TE 10, str. 581). Prve plastike (bakelit, celuloid), zaostale su po čvrstoći i krutosti za prirodnim gradevnim polimerima (jer su oni, zapravo, kompoziti), ali danas se kristalizacijom, umreživanjem i orientacijom makromolekulnih lanaca proizvode monofazni polimeri po mehaničkim svojstvima usporedivi s aluminijem. Polimerne matrice ojačane staklenim, ugljičnim ili poliaramidnim vlaknima potiskuju metale u tako zahtjevnim područjima primjene kao što je kopneni i zračni promet.

Polimerni materijali, uključujući i polimerne matrice kompozita, nisu toliko kruti i manje su čvrstoće i tvrdoće od metala i keramika. Specifični toplinski kapacitet veći im je približno pet puta od vrijednosti za metale, toplinska provodnost manja sto do tisuću puta, a toplinska širivost veća deset do sto puta, što ih čini vrlo prikladnim za toplinsku izolaciju, posebno kad su u pjenastu obliku. Budući da je staklište većine polimera negdje oko dnevnih temperatura, dizajn s tim materijalima mora uzeti u obzir puzanje, velike elastične deformacije i relaksacijske pojave izražene vremenskom i temperaturnom ovisnošću svojstava, koja je na vremenskoj

skali usporediva s trajanjem opterećenja i pri dnevnim temperaturama. Unatoč mehaničkim ograničenjima masovni su polimeri atraktivni materijali, jer su tehnološki postupci razmjerne jednostavni, lako im se kontroliraju i mijenjaju svojstva kemijskim i fizikalnim postupcima (grananje i umreživanje, kopolimerizacija, orijentacija izvlačenjem, kristalizacija, dodaci), lako ih je oblikovati kalupljenjem i ostalim postupcima praoblikovanja i dobra su im reciklična svojstva. Redovno nije ekonomično obradivati i doradivati polimerne poluproizvode, pa se polimerni izraci oblikuju tijekom kemijske i fizikalne tvorbe materijala.

**Kompoziti.** Pojava različitih klasa kompozita rezultat je zahtjeva za poboljšanjem konstrukcijskih svojstava, i to ne samo uporabnih nego i doradnih, transportnih, skladišnih i otpadnih, uključujući i atributivna svojstva, napose cijenu. Većina kompozita sadrži jedan materijal kao kontinuiranu fazu (matricu), a ostali se materijali u kompozitu zbog svoje funkcije s obzirom na matricu često nazivaju ojačala, punila, podmazivala, plastifikatori i sl.

Pjene (pjenasti materijali) vjerovatno su najjednostavniji kompoziti (v. *Pjene i aerosoli*, TE 10, str. 289). U njima je drugi materijal plinovita faza raspršena u matrici i inertna prema njoj; često su to atmosferski plinovi. Plinovita se faza uvodi u matricu kao stlačeni plin, kemijskim reakcijama kapljevitih faza koje difundiraju u matricu ili dekompozicijom dodataka matrici. Pjene s čelijama zatvorena tipa najčešće se upotrebljavaju kao konstrukcijski i izolacijski materijali te materijali za pakiranje, dok se pjene s čelijama otvorena tipa upotrebljavaju za filtriranje i apsorpciju. Pjene mogu biti načinjene ubrizgavanjem reakcijski podobnih sastojaka u postojeće šupljine kakvih god oblika radi toplinske, električne i zvučne izolacije. Veličina i oblik čelija te kemijska postojanost mogu se kontrolirati različitim dodacima matrici u postupcima pjenjenja. Mnogi se materijali mogu upjeniti, a najviše je polimernih pjena: više od dvadeset polimernih materijala postoji u različitim oblicima pjena i različitim gustoća. Moguće je čak postići gradijent gustoće pjene u određenim geometrijama, već prema konstrukcijskoj namjeni. Elastomerne su pjene vrlo gipke, kompresibilne i meke, ali postoje i pjene koje se upotrebljavaju u nosećim konstrukcijama i pjene koje uspješno zamjenjuju čelične opruge.

Najšire upotrebljavani kompoziti jesu drvo (prirodni kompozit od celuloznih vlakana u matrici lignina te od drugih organskih spojeva i anorganskih kristala, v. *Drvo*, TE 3, str. 419), beton (kompozit cementa, agregata prirodnog kamena, vode, zraka i specijalnih dodataka, v. *Beton*, TE 2, str. 1), beton ojačan čeličnim šipkama (v. *Armirani beton*, TE 1, str. 387) i asfalt (kompozit bitumena i agregata, v. *Asfalt*, TE 1, str. 425). Godišnja proizvodnja betona nadmašuje ukupnu godišnju proizvodnju svih metala, a masa upotrijebljenog drveta veća je od zbrojene masene proizvodnje betona i čelika. U kompozit se redovno uvodi i sekundarni čvrsti materijal da bi promjenio neko intrinzično svojstvo matrice: kemijsku postojanost, toplinsku postojanost, dimenzijsku stabilnost, gustoću, krutost, tvrdoću, udarnu čvrstoću, žilavost, sklisnost, ovlaživost, električnu provodnost, toplinsku provodnost, prerađljivost. U nekim kompozitima, međutim, neutralno punilo treba sniziti cijenu materijala, dok im važna intrinzična svojstva ostaju nepromjenjena ili im se mijenjaju u prihvatljivim granicama.

Ojačanje materijala postiže se ojačanjem matrice i lamelnim strukturama:

1) Disperzijsko ojačanje matrice česticama s promjerom manjim od  $0,1 \mu\text{m}$  i obujamnim udjelima dispergiranog materijala od 1...15%. Dispergirane čestice zaustavljaju širenje defekata u matrici koja je nosilac opterećenja. Primjer je takva ojačanog materijala kompozit nastao sinteriranjem aluminijskog praha (matrica) i aluminij-oksida (dispergirane čestice), koji ima mnogo bolja mehanička svojstva pri višim temperaturama i dulji uporabni vijek u tim uvjetima.

2) Ojačanje matrice česticama s promjerom većim od  $0,1 \mu\text{m}$  i obujamnim udjelima većim od 25%; opterećenje se

raspodjeljuje na matricu i dodane čestice. Većina komercijalnih keramika, od cigle do brusnoga kamena, i mnogi ojačani polimeri zapravo su česticama ojačani kompoziti. Dodatak elastomernih čestica u krhku matricu polistirena omogućuje uporabu tog kompozita i uz udarna opterećenja.

3) Ojačanje matrice vlaknima postiže se tako što vlakna postaju osnovni nosioci opterećenja. Vlakno je često za ojačavanje komponenta jer se njime praktički mogu ostvarivati vlaknaste strukture metala i keramika velike čvrstoće, s vrlo malom koncentracijom defekata, posebno dislokacija, i jer je za tanka vlakna granična površina matrica-vlakno relativno velika. Ojačanje matrice vlaknima moguće je samo ako je čvrstoća veze matrica-vlakno veća od čvrstoće same matrice; ako po prirodi materijala nije tako, postiže se to premazima vlakana. Borna su vlakna zapravo volframsna vlakna s bornim premazom. Željena čvrstoća veze matrica-vlakno u nekim se kompozitima postiže toplinskom doradnjom: pri povišenim temperaturama matrica se restrukturira na granici faza, ponekad i zato što vlakno omekšava. Prirodna vlakna (celuloza), staklena, ugljična i borna vlakna u matrici su kontinuirana i orijentirana, kao npr. staklena vuna u poliesterskoj matrici fiberglasa, ili su isjeckana (izlomljena) i umiješana neorientirano, kao u ojačanim plastikama za automobilsku industriju. Kompoziti s diskontinuiranim vlaknima mogu se kalupiti, jednostavnija im je obradba i doradba jer su izotropnih svojstava, a cijena im je niža. Proizvodnja ugljičnih vlakana pirolizom organskih vlakana tehnološki je zahtjevnija i skuplja od proizvodnje staklenih vlakana, ali su kompoziti polimernih matrica s ugljičnim vlaknima veće savojne čvrstoće i veće savojne elastičnosti.

4) Ojačanje lamelnim strukturama; laminati su slojeviti (pločasti) kompoziti u kojima su, najčešće, već pojedine komponente kompozitne prirode, tj. matrice ojačane vlaknima. Vezanje slojeva uglavnom se postiže polimernim ljepilima, ponekad kemijskom ili toplinskom doradnjom kombiniranim s mehaničkim naprezanjima, tlačnim ili vlačnim. Prikladnom orijentacijom slojevitih struktura mogu se smanjiti nedostaci linearne orijentiranosti kontinuiranim vlaknima ojačanih kompozita, uz očuvanje prednosti takvih materijala.

Ljepila, bojila i slični također su komponente kompozita. Mnoga prirodna i sintetska ljepila (v. *Ljepila*, TE 7, str. 581) mogućuju vezanje bilo kojih dvaju čvrstih materijala; veza ljepila smatra se uspešnom ako se kompozit lomi u vezanom materijalu ili u ljepilu, a ne na granici materijala i ljepila. Strukture vezane ljepilima kemijski su postojanje (ljepila su i izolatori koji sprečavaju galvansku koroziju metala), prenose naprezanja ravnomjernije od metalnih varova, ali su temperaturno osjetljivije i teže se provjerava cjelovitost povezivanja. Naličima se materijali zaštićuju na graničnim površinama ili im se mijenjaju adhezivna i estetska svojstva (v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 443). Danas najuspješniji načini zapravo su filmovi umreženih polimera što se tvore polimerizacijom na samoj površini materijala koji se prekriva naličom.

**Budući razvoj materijala.** Istraživanje i razvoj materijala odražava dominantne tehničke i industrijske interese svake zemlje. Neposredna budućnost materijala može se stoga nazrijeti iz istraživačkih projekata što ih finansiraju vladine organizacije i velike korporacije. U najrazvijenijim zemljama (Zapadna Europa, SAD i Japan) tijekom 1980-ih godina posebno su interesantni bili vrlo čisti materijali, materijali strogo određene kemijske strukture, neravnotežni materijali (npr. naglo očvrnuti), čelici velike čvrstoće, superslitine, superplastični metali, plastični intermetalni spojevi, strukturi-rane keramike, transformacijama očvrnsute keramike, vodljive keramike, derivati celuloze i kaučuka, vodljivi polimeri, superpolimeri, čvrsti materijali vrlo male čvrstoće, kompoziti s polimernim, metalnim i keramičkim matricama, visokotemperaturni kompoziti, sintetski anorganski materijali, katalizatori, superionski vodiči, amorfni poluvodiči, poluvodiči širokoga zabranjenog pojasa i visoko pokretnih naboja, nelinearni optički materijali, elektrooptički, akustičkooptički i elektromehanički materijali, litografski polimeri, supravodljivi mate-

rijali, cementi s malom koncentracijom defekata, betoni ojačani staklenim vlaknima.

Znanstveno zanimanje koje prati razvoj tih materijala, a očituje se u znanstvenim radovima objavljenim u 1980-im godinama, u prvom redu se odnosilo na površinske pojave i granice faza, tanke filmove, fiziku submikronskih struktura, vodljivost amorfnih materijala i supravodljivost, fraktalne oblike materijala, deformacije keramika, ponašanje materijala u jednoj i dvije dimenzije, epitaksiju i heteroepitaksiju, interakcije živog tkiva i implantiranog materijala, optoelektričke pojave, te prognoziranje svojstava na osnovi faznih dijagrama. Stoga se pretpostavlja da će u skoroj budućnosti biti posebno zanimljivi materijali vrlo specijaliziranih funkcija, poboljšani masovni materijali, dizajn svojstava materijala kontrolom mikrostrukture i mikrokemije, neravnotežni materijali i tzv. dvodimenzionalni materijali.

LIT.: J. Wulff et al., Structure and Properties of Materials. MIT Press and Wiley, Cambridge-New York 1963–1965. – И. И. Судорин, Основы материаловедения. Машиностроение, Москва 1976. – R. A. Flinn, P. K. Trojan, Engineering Materials and Their Applications. Houghton Mifflin Co., Boston 1986. – M. F. Ashby, D. R. H. Jones, Engineering Materials, Vol. 1 i 2. Pergamon Press, Oxford 1986. – Encyclopedia of Materials Science and Engineering. MIT Press, Cambridge 1986. – P. A. Psaras, H. D. Langford, (Eds.), Advancing Materials Research. National Academy Press, Washington 1987.

K. Adamić

integriranje biokemijskih i bioloških procesa i operacija za industrijsku primjenu živih stanica, osobito mikroorganizama. Specifične mikrobiološke, kemijske, biokemijske i inženjerske spoznaje ujedinjene su u *biokemijskom inženjerstvu* koje biološke fenomene prenosi u industrijsko mjerilo (sl. 1). Metodama *genetičkog inženjerstva* prenose se informacijske molekule iz različitih stanica viših organizama u pogodne mikroorganizme, pa tako transformirani mikroorganizmi omogućuju industrijsku proizvodnju humanih proteina, hormona i drugih biološki aktivnih spojeva.

Primjena automatiziranih bioreaktora novih konstrukcija omogućuje masovni uzgoj mikroorganizama. U tim se reaktorima osjetljive biokemijske reakcije vode tako da se nakupljaju različiti stanični metaboliti, koji se ne mogu uspješno i ekonomično proizvesti kemijskom sintezom (antibiotici, vitamini, neki proteini, hormoni i enzimi).

Mikroorganizmi se primjenjuju u proizvodnji lijekova, specifičnih kemikalija, ali i kemikalija za široku potrošnju. Žbog nestašice nafte kemijska se industrija okreće prema onim sirovinama koje biljke fotosinteza obnavljaju svake godine. Te obnovljive biljne sirovine, kao što su celuloza, škrob i šećeri, mikroorganizmi mogu konvertirati u mnoštvo različitih kemijskih spojeva. Proizvodnja etanola, koji se kao gorivo dodaje benzingu (gasoholu), primjer je važnosti mikrobične proizvodnje u rješavanju nestašice goriva. Biokonverzija poljoprivrednih otpadaka fermentacijom u metan može ublažiti sve veću nestašicu energije na seoskim gospodarstvima. Proteini za ishranu mogu se proizvesti biosinteza s pomoću mikroorganizama iz različitih sirovina u velikim bioreaktorima kontinuiranim mikrobnim procesima.

Metode biokemijskog inženjerstva i mikrobične tehnologije primjenjuju se u pročišćivanju komunalnih i otpadnih industrijskih voda, jer mikroorganizmi mogu vrlo djelotvorno oksidirati mnoštvo nepoželjnih otpadnih tvari.

Nove tehnike u genetičkom i biokemijskom inženjerstvu omogućile su razvoj niza novih procesa koji se prije iz tehničkih razloga nisu mogli ostvariti.

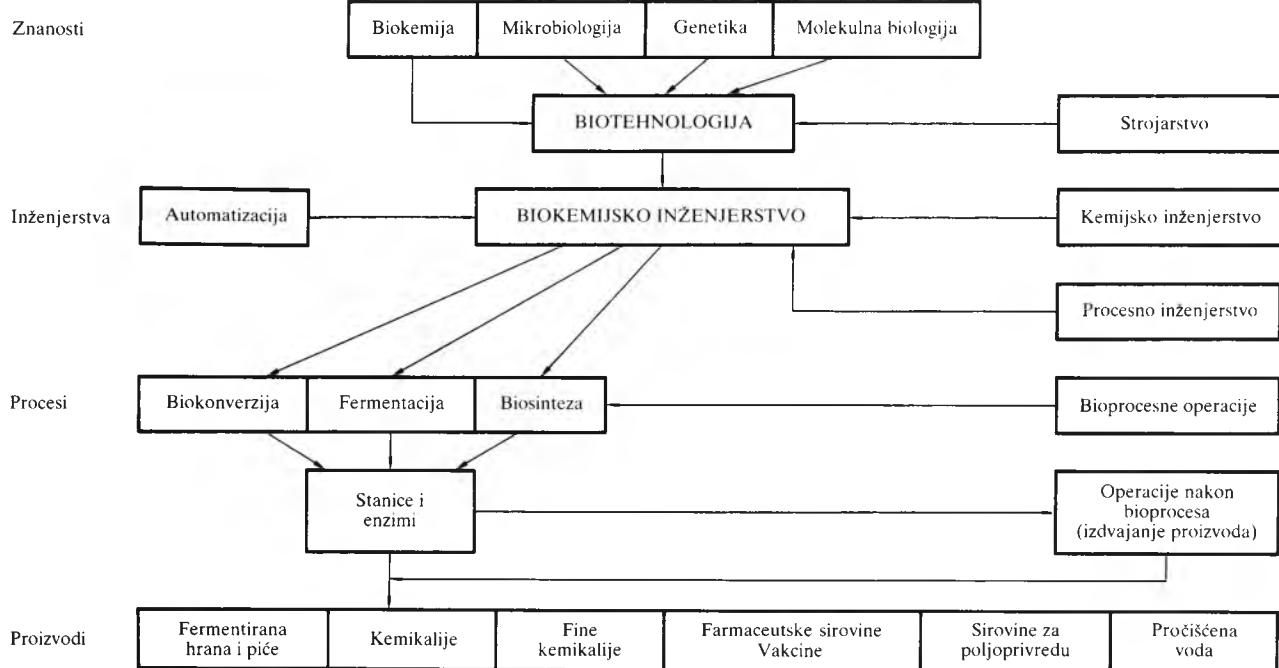
U dugom razvojnog putu tehnološka je primjena mikroorganizama prošla više bitnih razdoblja da bi danas nova biotehnologija postala jednim od važnih razvojnih smjerova suvremene industrije (tabl. 1).

Covjek je bio svjestan fermentacija mnogo prije no što im je mogao utvrditi uzrok. Pećinski je covjek otkrio da je meso koje je stajalo nekoliko dana bilo mnogo ukusnije od svježeg mesa. Znao je, također, da se opojna pića mogu dobiti od voća i žita.

Proces zrenja mesa i proizvodnja alkoholnih pića bile su prve primjene fermentacije koje su ljudi upoznali.

**TEHNOLOGIJA, MIKROBNA (BIOTEHNOLOGIJA)**, znanstvena djelatnost koja se bavi industrijskom primjenom mikroorganizama, dakle vrlo sitnih organizama u koje se ubrajaju virusi, bakterije, alge, mikrofungi i protozoe. Njih proučava mikrobiologija, koja se, s obzirom na specifične srodne skupine mikroorganizama i njihovo djelovanje u prirodi, razvila u više smjerova. U posljednjih 120 godina, otkada je L. Pasteur postavio mikrobiologiju na znanstvene osnove, brzo su se razvile medicinska, tehnološka i zemljarska mikrobiologija jer su prirodne znanosti omogućile proučavanje mikroorganizama specifičnim tehnikama.

Mikrobična tehnologija postala je vrlo važna za razvoj moderne *biotehnologije* koja obuhvaća postupke tehničke primjene mikroorganizama, biljnih i životinjskih stanica i njihovih sastavnih dijelova. Osnovicu biotehnologije čini



Sl. 1. Odnosi biokemijskog inženjerstva i osnovnih znanosti, inženjerskih disciplina te skupina osnovnih bioloških procesa i proizvoda