

6. KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

6.1 Obecná charakteristika

6.1.1 Definice a klasifikace

Kompozitní materiály jsou složeny ze dvou nebo více chemicky odlišných složek (fází). Tvrdší, tužší a pevnější nespojitá složka se nazývá *výztuž*, spojitá a obvykle poddajnější složka, která zastává funkci pojiva výztuže, se *nazývá se matrice*.

Kompozitní materiály mohou obsahovat vyztužující fáze různých rozměrů. Ve strojírenství mají největší význam *mikrokompozitní materiály*, u kterých největší příčné rozměry výztuže se pohybují v rozmezí 10^0 až 10^2 μm . *Makrokompozity* jsou používány především ve stavebnictví (železobeton vyztužený ocelovými pruty, polymerbetony obsahující drcené kamenivo a písek a pod.). *Nanokompozity* obsahují částice, jejichž největší rozměr je v nm.

Další *dělení mikrokompozitů je možné podle materiálu matrice*, která může být:

- polymerní
- kovová
- uhlíková
- skleněná
- sklokeramická
- keramická

Podle *tvaru výztuže* dělíme mikrokompozity (dále jen kompozity) na dvě základní skupiny:

1. vláknové kompozity

- a) s kontinuálními vlákny
- b) s krátkými vlákny

2. částicové kompozity

- a) sférické částice (izometrické)
- b) destičkovité částice (anizometrické)

6.1.2 Charakteristiky výztuže

Vlákna jsou vždy mnohem pevnější než stejné materiály v kompaktní podobě (Tab.6-I). Pevnost vláken roste se zmenšujícím se průřezem, protože přirozené defekty struktury jsou u vláken malých průměru také malé a navíc příznivě orientované svým delším rozměrem ve směru osy vlákna. Pevnost vlákna závisí také na jeho délce. Části vzniklé porušením vlákna při tahovém namáhání mají větší pevnost než vlákno původní, protože k prvnímu lomu došlo z největšího defektu vlákna. Většina vyráběných vláken má kruhový průřez o průměru od 5 do 20 μm . Menší průměry se nepoužívají z technologických důvodů - produkty s velmi tenkými vlákny se obtížně prosycují maticemi.

Tab.6-I Porovnání mechanických vlastností vláken a kompaktních materiálů

| Materiál | modul pružnosti [GPa] | pevnost v tahu [MPa] |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| skleněné vlákno typu E | 73 | 2500 |
| sklovina E | 73 | 100 |
| uhlíkové vlákno | 230 až 950 | 2000 až 6000 |
| polykrystalický grafit | 10 | 20 |
| keramické vlákno SiC | 300 | 3000 |
| SiC monolitický | 410 | 500 |
| UHMW polyethylenové vlákno | 90 až 170 | 3000 |
| lineární polyethylen | 0,4 | 26 |

Pro kompozity jsou vyráběna vlákna:

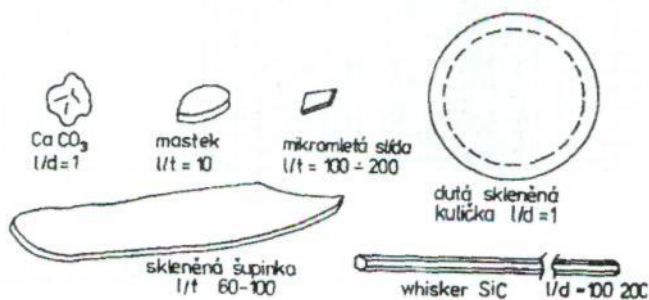
- skleněná
- uhlíková
- polymerní
- keramická
- kovová

Všechna vlákna se dodávají navinutá na válcovité cívice (roving) nebo v podobě textilií.

Polymerní matrice se nevytuzují kovovými nebo keramickými vlákny nejen z cenových důvodů, ale také proto, že jde o vlákna s větší hustotou. Pro kovové a keramické matrice zase nelze použít vlákna s malou chemickou a tepelnou odolností. Rozlišujeme proto vlákna pro polymerní matrice (skleněná, uhlíková a polymerní) vlákna pro vysokoteplotní aplikace (uhlíková, keramická a kovová)

Částice se přidávají do polymerních matric pro zvětšení tuhosti. Částice sférického tvaru by neměly být příliš velké, aby negativně neovlivňovaly pevnost, ale ani příliš jemné, protože potom je obtížné dosáhnout jejich rovnoměrného rozptýlení. Nejvhodnější částice s rozměry v rozmezí 1 až 10 μm , jsou považovány za tzv. *velké částice*. Anizometrické částice (tvar destiček, jehlic, disků) mohou matrice nejenom vyztužovat, ale také významně zpevňovat - jsou to tzv. *aktivní částice*. Poměr největšího rozměru částice k minimálnímu rozměru (u destičkovitých částic tloušťka) udává *aspektivní (štíhlostní) poměr*.

Největší aspektivní poměry mají krátká vlákna a whiskery s poměrem délky ku průměru až 200. *Whiskery* mají oproti krátkým vláknům jednu výhodu - vzhledem ke vysoké tahové pevnosti a malým příčným rozměrům (0,1 až 1 μm) nedochází při ohybovém namáhání, kterému jsou vystaveny při přípravě kompozitu, k jejich lámání. Na obr. 6-1 jsou znázorněny částice pro vyztužení polymerních matric a whisker SiC.



Obr. 6-1 Tvary a rozměry částic používaných k vyztužení kompozitu s polymerní matricí.

6.1.3 Charakteristiky matric

Hlavní úlohou matrice je spojovat vyztužující fázi a chránit ji před vlivy okolí. Funkci pojiva by si matrice měla udržet i po prvních poruchách vláknové výztuže. Mezní poměrné prodloužení matrice při tahovém namáhání by mělo být větší než mezní prodloužení vláken. Tento požadavek však splňují pouze polymerní a kovové matrice. Keramické, skelné, sklokeramické a uhlíkové matrice mají mezní prodloužení při lomu menší než vlákna. Na obr. 6-2 jsou schematicky znázorněny křivky napětí - poměrné prodloužení různých matric v porovnání s chováním uhlíkového vlákna se středními hodnotami modulu pružnosti a pevnosti v tahu (tab.6-I).



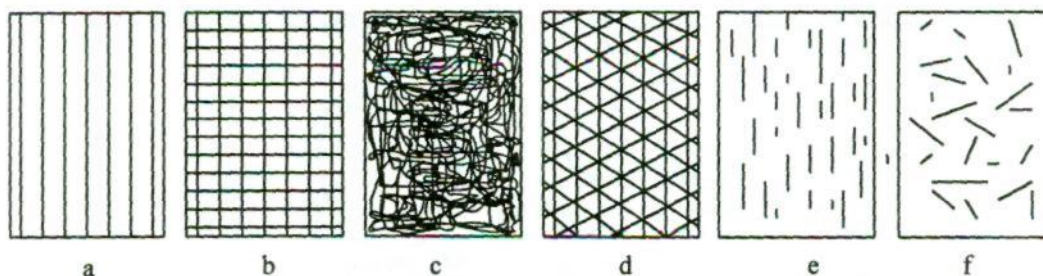
Obr.6-2 Schematické znázornění rozdílů v křivkách napětí - poměrné prodloužení různých matric v porovnání s chováním standardního uhlíkového vlákna.

Nejsnadněji se kompozity připravují, jestliže matici lze převést do kapalného stavu. K základním charakteristikám kapalného stavu, které ovlivňují technologii přípravy kompozitu, patří povrchová energie viskozita

Podmínkou dobré *smáčivosti* výztuže je, aby pro výztuž s vysokou povrchovou energií měla kapalná matrice povrchovou energii co nejmenší.

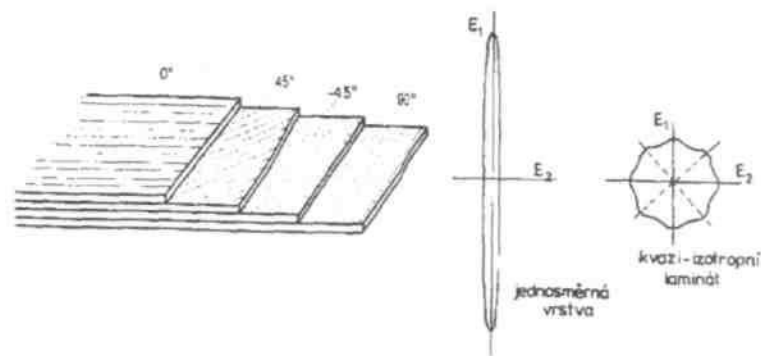
6.1.4 Struktura a vlastnosti vláknových kompozitů

Kompozity s kontinuálními vlákny mohou mít *výztuž orientovanou jednosměrně, dvouose, víceose* nebo *nahodile uspořádanou*. Také krátká vlákna a whiskery mohou být orientovány přednostně nebo nahodile. Příklady uspořádání vláknové výztuže jsou na obr. 6-3.



Obr.6-3 Příklady uspořádání vláknové výztuže v kompozitech: a) jednosměrné uspořádání, b) tkanina, c) rohož, d) víceosá výztuž z kontinuálních vláken, e) krátká vlákna jednosměrně orientovaná, f) krátká vlákna s nahodilou orientací.

Potřebná tloušťka stěny kompozitních dílů vyztužených kontinuálními vlákny se obvykle vytváří z elementárních vrstev. Vzniká tak *laminát* s vlastnostmi závislými na orientaci vláken v jednotlivých vrstvách. Jsou-li vlákna v elementární vrstvě jednosměrně orientována, stává se laminát téměř izotropní, tzv. *kvazi-izotropní*, až při skladbě vrstev znázorněné na obr. 6-4.



Obr.6-4 Skladba laminátu vyrobeného z jednosměrně vyztužených vrstev. Vpravo je v polárních souřadnicích znázorněna anizotropie modulu pružnosti v rovině jedné vrstvy a téměř dokonalá izotropie laminátu se skladbou $[0/+45/-45/90]$. Číslo označuje úhel, pod kterým jsou vlákna v jednotlivých vrstvách orientována.

Lamináty se většinou navrhují *symetrické kolem střední roviny* nebo *střední vrstvy*. Při namáhání tahovými silami působícími v rovině laminátu nedochází u symetrického laminátu k přídavným ohybovým nebo torzním deformacím a je zaručena tvarová stabilita laminátu při změnách okolní teploty.

Významnou vlastností vláknových kompozitů je skutečnost, že negativní mechanické vlastnosti složek se u výsledného materiálu neprojevují. Kompozit obsahující křehká vlákna uložená v křehké matici má dobrou odolnost proti křehkému lomu. Oproti homogennímu materiálu mohou být poruchy vláken i matrice četnější a přesto nevedou ke katastrofickému lomu. Příčinou je odlišný mechanismus šíření poruch. Při šíření trhlin v matici ve směru kolmém k osám vláken dochází k otupování vrcholů trhlin mechanismem znázorněným na obr.6-5. Trhlina se po interakci s vláknem šíří po mezifázovém rozhraní.



Obr.6-5 (vlevo) Mechanismus interakce trhliny matrice s vláknem.

Obr. 6-6 (vpravo) Jednosměrně vyztužená (orthotropní) vrstva.

Kompozit dosahuje lepších vlastností, než by odpovídalo průměru odvozenému z vlastností složek. Jde o tzv. *synergický efekt* (synergismus = spolupůsobení několika složek vedoucí k zesílení účinku).

Mnoho kompozitních struktur je možno pokládat za soustavu elementárních vrstev vyztužených vlákny a vzájemně spojených pouze maticí. Pomocí mikromechanických výpočtů lze určit tuhosti a pevnosti elementární vrstvy kompozitu.

Nejednodušší je výpočet vlastností vrstvy vyztužené jednosměrně uspořádanými vlákny (viz obr.6-6):

Elastické konstanty orthotropní vrstvy jsou

- 1) modul pružnosti v tahu ve směru vláken E_1
- 2) modul pružnosti v tahu ve směru kolmém E_2
- 3) modul pružnosti ve smyku G_{12}
- 4) Poissonův poměr ν_{12} určovaný při jednoosém tahovém zatížení jako poměr příčné poměrné deformace k poměrnému prodloužení, tj. $-\nu_2/\nu_1$

Modul pružnosti vrstvy v tahu ve směru vláken (směr 1) je dán směšovacími pravidly

$$E_1 = E_f v_f + E_m (1 - v_f) \quad (6-1)$$

kde E_f je modul pružnosti vláken (index f, „fiber“ (amer. angl.), „fibre“ (britská angl.), E_m modul pružnosti matrice (index m, „matrix“) a v_f je *objemový podíl* vláken. Směšovací pravidlo je rovnicí přímky v souřadnicích $E_1 - v_f$

Hodnotu v_f lze stanovit buď ze známých hustot vláken a matrice a experimentálně stanovené hustoty kompozitu (předpokládá se, že kompozit neobsahuje dutiny) pomocí směšovacího pravidla

$$\rho_k = \rho_f \cdot v_f + \rho_m \cdot (1 - v_f) \quad (6-2)$$

nebo ze známého hmotnostního podílu vyztuže w_f

$$v_f = \frac{\rho_k}{\rho_f} w_f \quad (6-3)$$

Pro moduly vrstvy E_2 a G_{12} lze použít například Chamisovy vztahy:

$$E_2 = \frac{E_m}{1 - \left(1 - \frac{E_m}{E_{f2}}\right) \sqrt{v_f}} \quad (6-4)$$

$$G_{12} = \frac{G_m}{1 - \left(1 - \frac{G_m}{G_{f12}}\right) \sqrt{v_f}} \quad (6-5)$$

kde E_{f2} je modul pružnosti vlákna ve směru kolmém k ose vlákna a G_{f12} modul pružnosti vlákna ve smyku. Uvedené vztahy jsou rovnicemi hyperbol. Pro Poissonův poměr ν_{12} platí směšovací pravidlo

$$\nu_{12} = \nu_1 \cdot v_f + \nu_m (1 - v_f) \quad (6-6)$$

Poissonův poměr ν_{21} není nezávislá elastická konstanta, ale lze jej vypočítat ze vztahu

$$\nu_{21} = \nu_{12} \cdot E_2 / E_1 \quad (6-7)$$

Pro modul pružnosti E_1 kompozitu vyztuženého *jednosměrně orientovanými krátkými vlákny* lze použít upravené směšovací pravidlo (6-8)

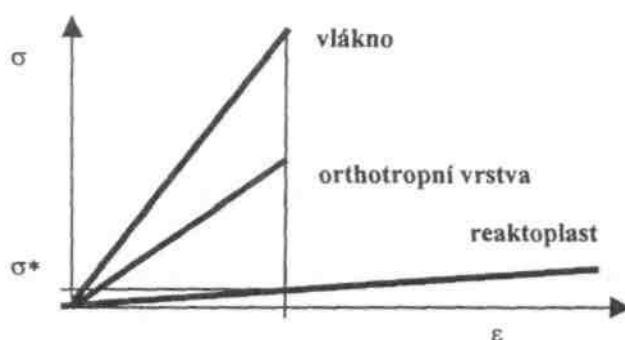
$$E_1 = \eta E_f \cdot v_f + E_m (1 - v_f) \quad (6-8)$$

kde η je *součinitel redukce modulu pružnosti*. Jeho hodnota je vždy menší než 1 a závisí na délce a aspektivním poměru krátkých vláken. U kompozitu s krátkými vlákny bývá v_f maximálně 0,4, kdežto u vrstvy jednosměrně vyztužené kontinuálními vlákny může dosahovat až hodnoty 0,75 (maximální teoretická hodnota $v_f=0,9$ pro hexagonálně uspořádaná vlákna s kruhovým průřezem je dosahována v případě, že se vlákna vzájemně dotýkají - tento případ u kompozitu nesmí nastat, vlákna musí být oddělena vrstvou matrice).

Pevnost v tahu jednosměrně vyztužené vrstvy ve směru kontinuálních vláken σ_{ptl} je možno přibližně určit směšovacím pravidlem za předpokladu, že mezní poměrné prodloužení matrice je větší než mezní prodloužení vláken:

$$\sigma_{ptl} = \sigma_{pf} v_f + \sigma^* (1 - v_f) \quad (6-9)$$

Protože kompozit se při tahovém namáhání poruší v okamžiku přetržení vláken, není druhý člen σ^* ve vztahu (6-9) pevnost matrice, ale napětí v matrici v okamžiku porušení vláken a tedy i vrstvy. Tahové křivky vlákna, matrice a jednosměrně vyztužené vrstvy jsou schematicky znázorněny na obr.6-7, kde je též vyznačena hodnota σ^*



Obr.6-7 Pracovní diagramy zkoušky v tahu vlákna, matrice a kompozitu.

Na přenosu sil působících na kompozit ve směru rovnoběžném s vlákny se matrice podílí úměrně své tuhosti. Protože málo pevné polymerní matrice ($\Sigma_B=60-90$ MPa) jsou zároveň i velmi poddajné ($E=3-5$ GPa), zajišťují přenos sil v kompozitu jen v nejnepříznivějších případech. Například po porušení kontinuálního vlákna za předpokladu, že soudržnost matrice a vlákna je dobrá, se smykovým napětím působícím v mezifázovém rozhraní na vlákno přivede opět původní tahové napětí. I málo pevná matrice tak pomáhá při přerozdělování napětí u lokálních koncentrátorů napětí. Kompozity mají malou vrubovou citlivost.

Pevnost v tahu u jednosměrně vyztuženého kompozitu ve směru kolmém k vláknům je menší než pevnost samotné matrice, protože v matrici ležící mezi tuhými vlákny vzniká víceosá napjatost usnadňující vznik trhlin matrice.

6.2 Kompozity s polymerními matricemi

Vláknové kompozity

Většina dnes vyráběných kompozitů má polymerní matici vyztuženou vlákny. Vysoké hodnoty poměrů modulu pružnosti k hustotě (měrný modul E/ρ_k) a pevnosti v tahu ke hustotě (měrná pevnost R_m/ρ_k) činí z polymerních kompozitů velmi vhodné materiály pro dopravní prostředky.

Vláknové kompozity s polymerní maticí i další přednosti: odolnost proti půdní korozi, dobrou chemickou odolnost, dobré dielektrické vlastnosti a nevodivost (kompozity se skleněnými a polymerními vlákny).

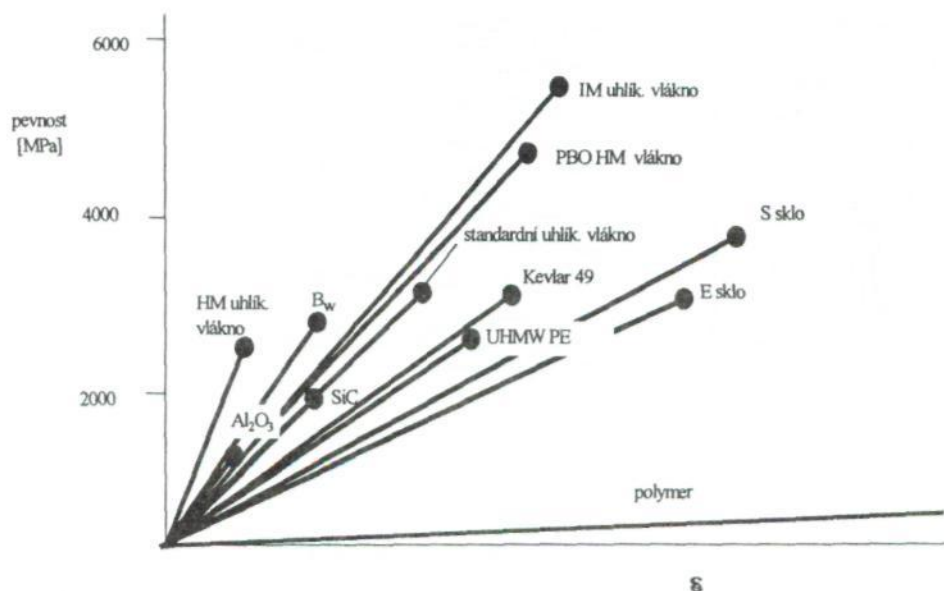
Jako matrice jsou nejvíce používány *reaktoplasty*. Nejlevnější jsou nenasyčené *polyesterové pryskyřice* (UP), jejichž viskozitu je možno ovlivňovat podílem reaktivního rozpouštědla (obvykle styrenu), ztužujícími přísadami a plnivy (kapitola 6.4.1). Doba vytvrzování UP lze měnit v širokém rozmezí volbou vytvrzovacího systému a vytvrzovací teploty. Krátké doby vytvrzování dovolují využít UP pryskyřice i v hromadné výrobě. Chemicky i tepelně odolnější jsou *vinylesterové pryskyřice* (VE). Nejlepší mechanické vlastnosti a větší tepelnou i chemickou odolnost mají *epoxidové pryskyřice* (EP). *Laminační fenolformaldehydové pryskyřice* (PF) jsou nehořlavé a při výstavě ohni vykazují malý vývin toxických zplodin a kouře. Jsou proto používány pro interiéry letadel, vozů metra a pod. Největší tepelnou odolnost mají *pryskyřice na bázi imidových polymerů* (*bismaleimidy* BMI, reaktoplastické polyimidy Pi).

V hromadné výrobě jsou stále více používány polotovary s termoplastickými matricemi. *Termoplastické kompozity* umožňují velmi produktivní výrobu kompozitních dílů. Doba výrobního cyklu je kratší než při použití pryskyřic, které je nutné vytvrdit. Termoplastickou maticí stačí po vstříknutí do formy (termoplasty vyztužené krátkými vlákny) nebo po tvarování kompozitní desky za tepla pouze ochladit pod teplotu tvarové stálosti za tepla.

Nejlevnější jsou termoplastické matrice *polypropylénové* (PP). Dražší *polyamidy* (PA6, PA6.6, PA6.10, PA4.6, PA12) a *lineární polyestery* (PET, PBT) vyztužené krátkými vlákny jsou nyní používány pro tvarově komplikované (sací potrubí automobilových motorů) a mechanicky namáhané díly (pouzdra a kryty agregátů a ručního nářadí, automobilové pedály). Chemicky a tepelně velmi odolné termoplasty jako *polyfenylensulfidy* (PPS), vstříkovací typy polyimidů (*polyamidoimid* (PAT) a *polyetherimid* (PEI)), *polyetherketony* (PEEK, PEK, PEKK) a termoplastické *polyimidy* (Pi) vyztužené vlákny lze použít i pro značně tepelně a mechanicky namáhané díly. Maximální pracovní teplota však nepřesahuje 300 °C.

Pevnost a tuhost různých vláken jsou zřejmé z obr.6-8.

Skleněná vlákna jsou *amorfní*. Jejich vlastnosti v podélném i příčném směru se předpokládají shodné. Pevnost v tahu je značně závislá na stavu povrchu. Vzájemné poškozování vláken při sdrůžování do pramenů a adsorpce vzdušné vlhkosti snižuje pevnost čerstvě vytaženého vlákna až o 50 %. Pro ochranu před vzájemným poškozováním je nutno skleněná vlákna chránit povlaky nanášenými ještě před sdrůžením vláken do pramene. Tzv. *lubrikace* (vosky, maziva) je používána pro vlákna určená pro textilní zpracování na technické tkaniny. Pro kompozitní díly se vlákna opatřují *vazebnými prostředky* pro zlepšení adheze polymeru k vláknu. Pro vlákna ze skla E jsou to organické silany. Vlákna ze skla viny S, která jsou určena pro dynamicky namáhané kompozity s epoxidovými maticemi, jsou opatřena povlakem speciální epoxidové pryskyřice.



Obr.6-8 Schematické znázornění pevností a tuhostí různých vláken

Vysvětlivky k obr.6-8:

HM uhlík - vysoce tuhé uhlíkové vlákno ($E=400-800$ GPa)

B_w - bórové vlákno CVD („Chemical Vapour Deposition“), průměr 100-250 μ m ($E=400$ GPa)

Al_2O_3 a SiC - keramická vlákna vyrobená z polymerních prekursorů ($E=380$ GPa a $E=300$ GPa)

IM uhlík - „středněmodulové“ vlákno s vysokou pevností ($E=290$ GPa)

PBO HM - polymerní vlákno poly-para-fenylbenzobisoxazolu s vysokou ($E=280$ GPa)

standardní uhlíkové vlákno ($E=230$ GPa)

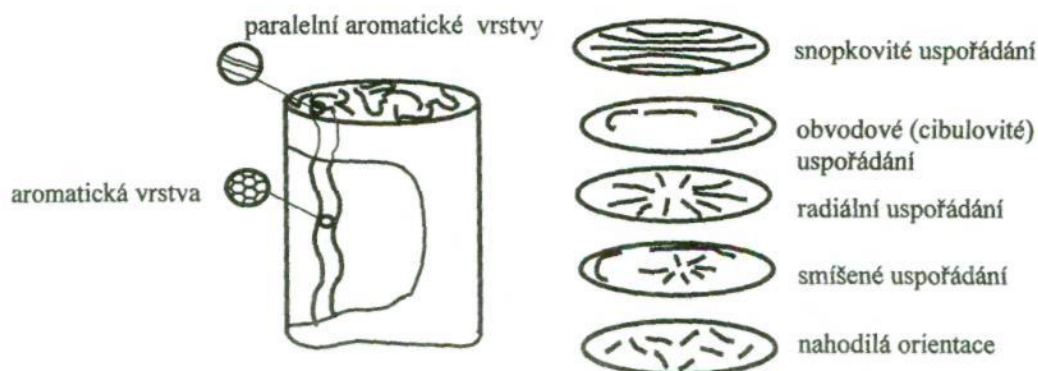
Kevlar®49 - polymerní aramidové vlákno od firmy Du Pont ($E=130$ GPa)

UHMW PE - polymerní vlákno z PE s vysokou molární hmotností (Spectra®1000 má $E=170$ GPa)

S sklo - skleněné vlákno s větší podílem SiO_2 a Al_2O_3 ($E=85$ GPa)

E sklo - skleněné vlákno $E=73$ GPa)

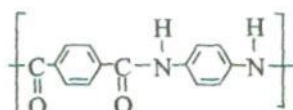
Uhlíková vlákna jsou krystalická. Na rozdíl od polykrystalického grafitu s nahodilou orientací krystalů (aromatické roviny jsou bazální roviny šesterečné mřížky) jsou aromatické roviny ve vláknu orientovány přednostně ve směru podélné osy vlákna, jak ukazuje obr.6-12. Aromatické roviny však nejsou uspořádány v hexagonální mřížce, jde o tzv. *turbostratický uhlík*. Vlastnosti vláken závisí na paralelnosti aromatických rovin s osou vlákna, na velikosti a dokonalosti krystalů a na obsahu vnitřních defektů (dutin, vměstků, trhlin). Uhlíková vlákna mají největší rozsah vlastností. Přednostní orientace aromatických rovin v uhlíkovém vláknu ve směru podélné osy způsobuje, že vlákna jsou vysoce anizotropní. Koeficient teplotní roztažnosti ve směru osy vlákna je záporný, kolmo k ose vlákna kladný. Hodnoty tepelné a elektrické vodivosti jsou také směrově závislé. Vlastnosti kompozitu je možno vhodnou orientací vláken měnit v širokém rozmezí. Lze například vyrobit díl s minimálními rozměrovými změnami při střídání teplot v rozsahu -200 až $+200^\circ C$.



Obr.6-9 Schematický obrázek uspořádání aromatických rovin v uhlíkovém vláknu vyrobeném z PAN (vlevo) a ze smol (vpravo, pouze pněné řezy).

Uhlíková vlákna jsou křehčí než vlákna skleněná. Ohebnost potřebnou pro textilní zpracování je zaručena jejich menšími průměry (obvykle 6 až 8 μm). Pro zvýšení odolnosti vláken proti vzájemnému poškozování při dalším zpracování a pro lepší soudržnost spolymerními maticemi se uhlíková vlákna také povrchově upravují. Nevíc často je použita elektrochemická úprava povrchu. Proti vzájemnému poškození při sdružení do pramene se uhlíková vlákna opatřují povlakem ze speciálních epoxidových pryskyřic.

Polymerní vlákna jsou krystalická. Pro kompozitní konstrukce musí mít pevnost a tuhost alespoň srovnatelnou s vlákny skleněnými. Pro kompozity jsou nejvhodnější vlákna z aromatického polyamidu (*aramidu*) se strukturním vzorcem



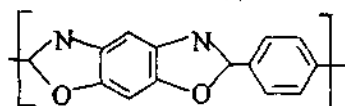
Produkty firmy Du Pont (USA) mají obchodní značku **Kevlar[®]**, japonská firma Teijin vyrábí aramidy **Twaron[®]** a **Technora[®]**. Vysoké tuhosti a pevnosti aramidového vlákna je dosaženo téměř dokonalou orientací tuhých lineárních makromolekul v podélném směru. Ve směru kolmo na osu vlákna působí mezi makromolekulami jen slabší mezimolekulární síly, tzv. vodíkové můstky a pevnost a tuhost v tomto směru je srovnatelná s vlastnostmi obyčejného polymeru. Při tlakovém namáhání ve směru kolmo na osu se vlákno snadno plasticky deformuje.

Polyetylenová vlákna z lineárního UHMW PE začala být na trh dodávána v devadesátých letech pod obchodními značkami **Dyneema[®]** (firma DSM, Holandsko) a **900 Spectra[®]** a **Spectra[®] 1000** (Honeywell International, Inc., USA). Nevýhodou vláken z UHMW PE je malá teplota tání krystalů (140 $^{\circ}\text{C}$). Kompozity vyztužené vlákny UHMW PE mají velmi vysoké hodnoty měrné pevnosti.

Polymerní vlákna z *lineárních aromatických kopolyesterů* (mezinárodní zkratka pro tyto polymery je LCP, „Liquid-Crystal-Polymers“) na obr.6-11 nejsou. Vlákna lze vyrábět přímo z taveniny. Lze předpokládat, že tato vlákna budou levnější než ostatní polymerní vlákna. Komerční produkt značky Ekonol[®] (firma Sumitomo, Japonsko) má při hustotě 1,3 g/cm^3 hodnotu modul pružnosti v tahu 138 GPa a pevnost v tahu 3500 MPa.

Firma Toybo Co. vyrábí zpoly-para-fenylenebisoxazolu (PBO) vlákna pod obchodním názvem **Zylon[®]**. PBO má ze všech polymerních vláken největší tepelnou odolnost, nehoří a ani v ohni nemění svůj tvar (nesmršťuje se), pevnost a modul pružnosti má zhruba dvojnásobný oproti špičkovým typům aramidových vláken a velmi dobrou chemickou

odolnost. Vlákna PBO mají ze všech polymerních vláken největší tepelnou odolnost, nehoří a ani v ohni nemění svůj tvar (nesmršťuje se), pevnost a modul pružnosti má zhruba dvojnásobný oproti špičkovým typům aramidových vláken, velmi dobrou chemickou odolnost (neabsorbují vlhkost jako aramidy). Strukturální vzorec PBO je:



Částicové kompozity s polymerní matricí

Polymerní matrice se vyztužují především anorganickými částicemi. Částicový kompozit má oproti polymeru větší tvarovou stálost za tepla, menší smrštění, větší tepelnou vodivost a menší tepelnou roztažnost. Používají se *mikromleté minerály*. Složením jsou to především hlinitokřemičitany (mastek, kaolin), vrstevnaté hlinitokřemičitany (slídy) a uhličitany (vápenec a těživec). Pro zlepšení kluzných vlastností a ořezuvzdornosti je možno kombinovat kovové částice bronzu s částicemi grafitu, sulfidu molybdenu nebo polytetrafluoretylenu. Hořlavé polymery s vysokým podílem anorganických částic mají sníženou hořlavost. Polyolefiny (PE a PP) vyztužené částicemi $Mg(OH)_2$ nebo $Al(OH)_3$ jsou dokonce samozhášivé, protože při expozici v plameni se z hydroxidu uvolňuje chemicky vázaná voda.

6.3 Kompozity s keramickými a kovovými matricemi

Vláknové kompozity

První kompozit s kovovou matricí obsahoval bórová vlákna (vyrobená metodou CVD na wolframovém vlákně) v hliníkové matrici. Aby při styku vláken s roztaveným hliníkem nedošlo k narušení jejich povrchu, je nutné na povrch vláken napařit vrstvu SiC nebo B_4C . Docílí se tím i lepší smáčivosti vláken roztaveným kovem, neboť upravená vlákna mají větší povrchové napětí.

Uhlíková vlákna typu HM jsou také použitelná pro výztuž hliníkové nebo hořčíkové matrice. Malá smáčivost uhlíkových vláken roztavenými kovy je řešena jak jejich povrchovou úpravou (lze například použít povlak z SiC), tak přísadou vhodného prvku do roztaveného kovu, který sníží jeho povrchovou energii

Vláknové kompozity s keramickými matricemi (SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3) a keramickými vlákny SiC a Si_3N_4 svou žárupevností předčí slitiny Ni.

Částicové kompozity s kovovou a keramickou matricí

Pro vyztužení a zároveň zpevnění lehkých kovů jsou vhodné pouze synteticky připravované keramické částice (oxidy, karbidy, nitridy). Přítomnost velmi jemných keramických částic (s rozměry 10^0 až 10^2 nm) v kovové matrici vede k významnému zvýšení tvrdosti, mez kluzu a pevnosti materiálu. Technologií práškové metalurgie je vyráběn například disperzně zpevněný hliník (označení SAP) ve kterém submikroskopické částice (podíl do 10 %) účinně brzdí pohyb dislokací. Pro kompozity s keramickými matricemi jsou vhodné jehličkovité částice nebo whiskery.

6.4 Výrobní a zpracovatelské technologie

Při členění technologií do základních skupin lze vycházet ze skupenství matrice. 6.

4.1 Impregnace výztuže kapalnou fází

Kompozity s reaktoplastickou polymerní matricí

Nejdostupnějším postupem přípravy kompozitních dílů vyztužených kontinuálními vlákny je ruční *laminace za mokra* (kontaktní laminace) Tekutou pryskyřicí, která obsahuje tvrdidlo (resp. iniciátor polymerace) a případně urychlovač, se prosycují vrstvy výztuže v podobě tkaniny nebo rohože. Menší tvarově členité výrobky lze připravovat *metodou RTM* („Resin Transfer Moulding“), při níž předem vytvarovaná výztuž - preforma (vlákna spojena vazebným prostředkem) je uzavřena v dutině formy a prosycována tekutou pryskyřicí obsahující tvrdidlo. Plnění formy zajišťují nízkotlaká čerpadla. Pro rychlejší výrobní cyklus lze pryskyřici i vstříkovat, ale výztuž musí být chráněna proti posunutí tlakem proudu, například silnější vrstvou vazebného prostředku vláken, který pryskyřice rozpouští.

Duté díly s konkávními povrchy (nádrže, potrubí, nosníky, kabiny železničních vagónů) se vyrábějí technologií navíjení *rovingů* nebo pásů tkaniny *prosycených* tekutou pryskyřicí (navíjení za mokra) nebo *prepregů* (navíjení za sucha) na kovovou formu. Tvary s konvexními povrchy se navíjejí s použitím rovingových prepregů na CNC strojích.

Při metodě zvané *pultruze* se do tvarovací části pultruzního stroje vtahují rovingy (případně tkaniny nebo rohože) prosycené tekutou pryskyřicí. V zužujícím se otvoru se odstraní přebytek pryskyřice a ve vytápěné části se pryskyřice vytvrdí. Některé pultruzní stroje vstříkují pryskyřici přímo do tvarovací části. Pultrudované profily nacházejí uplatnění především ve stavebnictví.

Mechanicky značně namáhané konstrukce (kompozity pro letecký průmysl) je nutno připravovat tak, aby nezbytné minimum pryskyřice bylo udržováno na konstantní hodnotě. Používají se proto prepregy. *Prepregy* s jednosměrně orientovanými vlákny (přesněji jednosměrně uloženými rovingy nebo s jednosměrnými tkaninami) umožňují zvýšit objemový podíl vláken až na 0,75. V sériové výrobě se pro vrstvení prepregů používají speciální kladecí stroje (CNC stroje). Prepreg obsahuje mírný přebytek pryskyřice, která je v částečně vytvrzeném stavu. Jeho tloušťka je 0,1-0,15 mm. Prepregy s reaktoplastickou pryskyřicí mají omezenou dobu skladovatelnosti a uchovávají se v mrazicích boxech. Pro vytvrzování dílu vyrobeného z prepregů se používá je před umístěním do autoklávu opatřen řadou technologických vrstev (separační filmy, autoklávu. Díl „odtrhová“ fólie, perforovaná fólie, vrstva odsávající přebytek pryskyřice, odvzdušňovací vrstvy) a hermeticky uzavřen (fólií nebo vakem z elastomeru). V autoklávu se díl evakuuje, ohřeje na teplotu vytvrzování reaktoplastu, potom se v autoklávu zvýší tlak a reaktoplast se nechá vytvrdit. Po vytvrzení následuje pomalé ochlazování.

Pro hromadnou výrobu dílů, například v automobilovém průmyslu, je vhodná *technologie SMC* („Sheet Moulding Compound“) využívající rychlé vytvrzovací reakce polyesterových pryskyřic (UP). Polotovár v podobě ohebných měkkých plátů obsahuje směs polyesterové pryskyřice, krátkých vláken (délky kolem 25 mm), plniv, ztužujících a dalších přísad. Vhodné pastovité konzistence směsi se dosáhne získána až po zrání směsi, při kterém dojde k reakci ztužující přísady (obvykle MgO) s nenasycenou polyesterovou pryskyřicí. SMC technologie vyžaduje hydraulický lis a dvoudílnou vytápěnou ocelovou formu.

Při injektážních metodách s jednostrannou formou je pryskyřice rozváděna speciální vrstvou *{metoda SCRIMP®}*, „Seeman Composite Resin Infusion Moulding Process“) nebo vzlíná vláknovou výztuží (*VBM*, „Vacuum Bag Moulding“). Reaktivní rozpouštědlo UP a VE

se nemůže odpařovat, protože forma je z druhé strany uzavřena fólií nebo pryžovým vakem.

Při *injekční metodě R-RIM* („Reinforced Reaction Injection Moulding“) je směs polyurethanové (PU) pryskyřice a krátkých vláken vstřikována do dutiny formy. Technologie *S-RIM* spočívá v injektování PU pryskyřice do uzavřené formy obsahující výztuž. Nejstarší technologií je *lisování za tepla (metoda BMC*, „Bulk Moulding Compound“). Polotovarem je směs reaktoplastu, plniv a krátkých vláken.

Kompozity s termoplastickou póly měrní maticí.

Při výrobě kompozitních dílů s termoplastickou maticí je dosahováno větší produktivity než s reaktoplastovými maticemi. Další výhodou je možnost skladovat prepregy za normální teploty.

Kompozitní díly a konstrukce lze vyrábět vrstvením *termoplastických prepregů* vyztužených kontinuálními vlákny. Používá se speciálních kladečích (díly pro letecký průmysl) nebo navíjecích strojů (výroba golfových holí, rybářských prutů, trubek pro rámy jízdních kol). Spojení jednotlivých vrstev prepregů je umožněno natavením termoplastické matrice. Při kladení je nutno prepreg k předchozím vrstvám přitlačit kladkou pokrytou povlakem fluorouhlovodíkového polymeru.

Polotovary v podobě termoplastických desek obsahující rohožejsou používány pro technologii *GMT* („Glass Mat Thermoplastics“). Vlákna v desce jsou obklopena termoplastickou maticí a desky se tvarují za tepla bez nutnosti jejího natavení. Před vyjmutím z lisu se hotový díl pouze ochladí pod teplotu tvarové stálosti za tepla matrice.

V Evropě se nyní přibližně 30 % produkce skleněných vláken spotřebovává pro termoplasty vyztužené krátkými vlákny, které se zpracovávají vstřikováním na běžných vstřikovacích strojích pro plasty. Zpracovatel kupuje kompozit v granulích, které se připravují míšením taveniny polymeru a sekaných rovingů v granulacním stroji. Krátká vlákna se však při výrobě granulí poškodí (nalámou se na délky 10^{-1} až 10^0 mm oproti původní délce sekaných vláken 6 mm. Výhodnější je proto vyrobit granule sekáním struny vyztužené kontinuálními vlákny. Vlákna potom mají délku granule (kolem 12 mm, používá se termín „dlouhá“ vlákna) a lámou se až ve vstřikovacím stroji.

Kompozity s kovovými maticemi

Při použití kontinuálních vláken je možno předem vytvarovanou výztuž umístěnou do formy zalít roztaveným kovem. Polymerní vazebný prostředek vláken, který umožnil předtvarování výztuže (tzv. preforma) a zabraňuje posunutí vláken výztuže proudem roztaveného kovu, se spálí.

Směs taveniny kovu a krátkých keramických nebo uhlíkových vláken (SiC/Al) nebo whiskerů se může odlévat případně vstřikovat. Při licích technologiích je nutno zvláštními postupy zajistit, aby vlákna byla v odlitku rovnoměrně dispergována, protože vzhledem k menší hustotě mají tendenci vyplouvat na povrch taveniny kovu.

6. 4. 2 Práškové metody

Podstatou těchto metod je kombinace vláknové nebo částicové výztuže s maticí v podobě prášku.

Polymerní matrice.

Práškové metody se využívá především pro výrobu termoplastických prepregů s kontinuálními vlákny. Na výztuž (tkaninu nebo rohož) se elektrostatickými silami přichytí jemný termoplastický polymerní prášek. Pro pevnější uchycení lze použít vhodný vazebný

prostředek. Získaný polotovar je ohebný a tvarovatelný téměř jako samotná tkanina. K roztavení polymerního prášku a vytvoření spojitě matrice dojde až při konečné operaci, tj. při lisování dílu.

Kovové matrice

Prášková metoda se používá při výrobě disperzně zpevněných kovů. Kompaktní výrobek je získán postupy práškové metalurgie. Typickým příkladem je hliník zpevněný velmi jemnými částicemi oxidu hliníku (Al_2O_3), zirkonia (Zr_2O) nebo karbidu křemíku (SiC).

Keramické matrice

Nejvýznamnější uplatnění má prášková metoda při výrobě kompozitu s keramickými maticemi, protože podstatou výroby samotné konstrukční keramiky je zhutnění a následné slinutí prášků oxidů (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2), karbidů (SiC) nebo nitridů (Si_3N_4). Částice keramické matrice je možno na kontinuální vlákna nanášet v podobě vodné suspenze, eventuálně s přidávkem polymerního vazebného prostředku, který se při slinování vypálí. Silnostěnné díly se připravují slinováním předem připravených tenčích vrstev. Whiskery se vmíchají do prášku keramické matrice.

6. 4. 3 Infiltrace výztuže plynou fází

Při metodě označované jako *CVI* (anglicky "Chemical Vapour Infiltration") je výztuž prosycována parami vzniklými tepelným rozkladem prekurzorů matrice. Na ohřátých vláknech výztuže dochází ke kondenzaci přesycených par a vzniku tuhé fáze. V případě keramické matrice na bázi SiC se jako prekurzor používá například metyltrichlorsilan. Metoda dává kompozit s velkým podílem pórů. Pro dosažení dobré pevnosti kompozitu je nutno celý postup několikrát opakovat.

6. 4. 4 Ostatní metody

Plasmatové nástřiky.

Vyztužující vlákna uložená v tenké vrstvě je možno pokrýt kovovou nebo keramickou maticí pomocí plasmatového nástřiku. Získané vrstvy se dále spojují žárovým lisováním (keramické matrice) nebo tvářením za tepla ve vakuu (kovové matrice).

Lisování za tepla ve vakuu.

Jde o dnes již běžnou metodu výroby vrstevnatých kompozitu s kovovou maticí vyztuženou kontinuálními vlákny. Díl je vyroben prokládáním vláknové výztuže kovovými fóliemi a ke vzájemnému spojení obou složek dojde difusními pochody při lisování ve vakuu.

Pyrolýza prekurzorů matrice.

Keramickou nebo uhlíkovou maticí lze získat prosycením výztuže kapalným prekurzorem a jeho chemickou přeměnou za vysokých teplot - pyrolýzou. Během pyrolýzy dochází k úbytku hmoty prekurzorů a při ochlazování výrobku v důsledku smršťování matrice v ní vznikají trhliny. Celý postup se musí několikrát opakovat, aby podíl pórů a počet nezacelených trhlín byl co nejmenší. Pro keramickou maticí je používán polymerní prekurzor, pro uhlíkovou maticí buď polymer (PF pryskyřice) nebo ropná mesofázová smola (u kompozitu uhlík - uhlík se místo pojmu pyrolýza používá karbonizace a grafitizace).

