

8. KOMPOZITY

8.1 Všeobecné poznatky

Kompozity sú združené materiály, vytvorené fyzikálnym spojením rôznych jednoduchých materiálov (kap. 2.6). Predstavujú kvalitatívnu zmenu v riešení protirečenia medzi požadovanými vlastnosťami a možnosťami homogénnych materiálov. Častokrát treba totiž zohľadniť požiadavky navzájom veľmi protichodné a nespĺniteľné vlastnosťami jediného homogénneho materiálu. Voľba kombinácie použitých materiálov je preto vždy kompromisom, ktorý vychádza zo splnenia prvoradej požiadavky na výsledné vlastnosti (alebo niekoľkých prvoradých vlastností) súčiastky. Nesplnenie ostatných vlastností rieši napr. pripustením nižšej životnosti súčasti, zväčšením kritických prierezov, zmenou technológie výroby a pod.

Kompozity sú moderné, ale nie univerzálne materiály. Vždy sú navrhované pre veľmi konkrétne použitie s cieľom maximálneho využitia ich hmoty. Široké uplatnenie našli kompozity v leteckom priemysle a v stavbe dopravných prostriedkov. Umožnili to najmä ich vysoká merná pevnosť a tuhosť, dobrá odolnosť voči mrazom, ako aj výhodná medza únavy. Preto sú kompozity predurčené najmä na výrobu rotujúcich častí, ako sú vrtule, lopatky kompresorov a turbín, ako aj na výrobu nosníkov, výstuže krídel a podvozkov.

Vývoj kompozitných materiálov pre konkrétny spôsob ich namáhania zahŕňa súbežné:

- konštruovanie (tvary) súčiastky,
- návrh "štruktúry" materiálu,
- návrh najvhodnejšej technológie výroby.

Kompozitom môže byť iba ten heterogenný materiál, ktorý:

- bol vytvorený umelo;
- skladá sa z viacerých chemicky výrazne odlišných zložiek (najmenej z dvoch, z ktorých aspoň jedna je tuhá) s makroskopicky rozoznateľnými fázovými rozhraniami;
- jednotlivé zložky majú z makroskopického hľadiska rovnomerné rozloženie v celom objeme;

- výsledné vlastnosti kompozitu nemožno dosiahnuť ktoroukoľvek zložkou kompozitu samostatne, ani ich jednoduchým spolupôsobením.

Túto definíciu kompozitných materiálov nespĺňajú združené prírodné materiály (napr. drevo ako združený materiál s lignitovou matricou, vystuženou celulóзовými vláknami), plátované materiály a iné.

V závislosti od požadovaných výsledných vlastností, podľa rozsahu použitia a pomeru vlastnosť/cena možno kompozity rozdeliť na:

- kompozity bežnej spotreby – pre malé mechanické namáhania alebo ako náhrada kovov a prírodných materiálov;
- inžinierske kompozity – s výraznými špecifickými fyzikálno-chemickými vlastnosťami – pre aplikácie v meracích prístrojoch a pod.;
- špičkové kompozity – presahujúce vlastnosti klasických materiálov – uplatnenie nachádzajú ako konštrukčné materiály.

Ako bolo uvedené v kap. 2.6, kompozity ako heterogenné materiály sú vždy tvorené matricou (fáza tvoriaca spojité prostredie), v ktorej je účelovo rozmiestnená druhá (prípadne aj viaceré zložky - fázy). Matrica i vložená fáza majú svoju štruktúru, priestorové rozloženie vlozenej fázy (fáz) vytvára (super)štruktúru kompozitu.

Úlohou vlozenej fázy je predovšetkým:

- spevňovať matricu,
- zabezpečovať prenos vonkajšieho zaťaženia,
- alebo plniť iné úlohy.

Výber materiálov matrice a vlozenej fázy, voľba ich vzájomného objemového podielu, voľba tvaru, veľkosti a spôsobu rozloženia vlozenej fázy v objeme kompozitnej súčiastky umožňuje cieľavedomé vytváranie vlastností aj v netradičných hodnotách a kombináciách.

Matrice kompozitných materiálov. *Kovové matrice* môžu byť prakticky z ktoréhokoľvek kovu a z mnohých zliatin, a preto umožňujú využitie kompozitov aj pri vysokých teplotách.

Prakticky sa ako matrice kompozitov používajú nasledovné materiály:

- Al a jeho zliatiny – ich nízku hustotu možno vhodným vystužením ešte viac znížiť pri súčasnom výraznom zvýšení ich tuhosti. Veľkou prednosťou je ich ľahká spracovateľnosť, v prípade použitia uhlíkových vlákien ako výstuže treba aplikovať povrchovú úpravu vlákien;
- zliatiny Mg – vyznačujú sa veľmi nízkou hustotou, pričom Mg prispieva ku schopnosti týchto zliatin zmáčať väčšinu vložených fáz;

- Ti a jeho zliatiny ($\alpha + \beta$, α) – sú výhodné pre zvýšené teploty a pre kompozity špeciálneho použitia;
- žiarupevné zliatiny Ni – sú takisto vhodné pre použitie pri vysokých teplotách, ale výber vystužujúcich fáz je obmedzený;
- Cu a vybrané zliatiny Cu, Pb – používajú sa pre špeciálne elektro-technické účely .

Pre *polymérne matrice* sú vhodné prakticky všetky polyméry, najmä pre kompozity bežnej spotreby (plnené plasty, ľahčené hmoty) a niektoré inžinierske kompozity (od laminátov až po integrálne peny). Inžinierske a špičkové kompozity používajú ako maticu najčastejšie:

- reaktoplasty - nenasýtené polyestery, fenolické živice, epoxidové živice a iné;
- termoplasty – PA, PC, PP, PPO, UP, fluoroplasty, polysulfony; pre špičkové použitie maticu tvoria polyamidy, polyetermidy, polyetylénsulfidy, polyarylesulfidy a iné.

Minerálne matrice nachádzajú široké uplatnenie v stavebníctve (cementová malta), pre aplikácie v strojárstve sú perspektívne korundová keramika a najmä oxidová keramika. Zaujímavé sú aj nekonvenčné aplikácie borosilikátového a alkalického skla ako matrice.

Uhlíkové matrice sa uplatňujú najmä v jednozložkových kompozitoch typu uhlík-uhlík pre špeciálne použitie.

Vložené fázy kompozitných materiálov. *Časticové plnivá a spevňujúce častice (disperzne spevnené kompozity).* Kompozity spevnené časticami majú makroskopicky izotrópne vlastnosti. V kompozitoch s kovovou maticou sa ako plnivo používajú nekovové minerálne materiály oxidické, karbidické, boridické a iné. Priemery častíc do 0,1 μm spôsobujú disperzné spevnenie, priemery častíc nad 1 μm pri objemovom podiele nad 20 % menia relácie medzi vlastnosťami kompozitov. V prípade polymérnych kompozitov sú najčastejšie používanými časticovými plnivami hydroxid hlinitý, azbest, CaCO_3 , vápenec, krieda, celulózové produkty, sklo, SiO_2 , silikáty a iné. Moderné sú aplikácie nových prírodných i syntetických plnív so špecifickým geometrickým tvarom častíc. Podstata spevňujúceho účinku disperzoidov v kompozitoch je:

- priama - spočíva v brzdení pohybu dislokácií v matici;
- nepriama - pri tvárnení sústavy disperzoidy zvyšujú hustotu dislokácií a zjemňujú zrnú a subzrnú štruktúru.

Vystužujúci efekt častíc plniva v kompozitoch s objemovým podielom plniva x_p a s modulom pružnosti E_p pri module pružnosti matrice E_M možno pre väčšinu kompozitov charakterizovať rovnicou:

$$E_K \leq E_p \cdot x_p + (1 - x_p)E_M \quad (8.1)$$

Efektívnosť spevnenia matrice kompozitu závisí od:

- druhu, veľkosti, morfológie a objemového podielu častíc plniva;
- charakteru a kvality medzifázového rozhrania disperzných častíc.

Bolo potvrdené, že maximálny efekt spevnenia matrice kompozitu možno získať pri:

- rozmere spevňujúcich častíc sekundárnych fáz (disperzoidov) < 50 nm;
- za predpokladu ich rovnomerného rozloženia pri strednej vzdialenosti medzi spevňujúcimi časticami v rozmedzí 0,1 - 0,5 μm .

Vystužujúce vlákna a whiskery. Kompozity vystužené (armované) vláknami sú väčšinou usmernené, a preto sa vyznačujú výraznou anizotropiou vlastností. Vyrábajú sa práškovou metalurgiou, zalievaním vlákien základným materiálom alebo valcovaním kovových fólií matrice, ktoré sú prekladané vláknami. Z hľadiska komplexných optimálnych vlastností musia byť kompozity vystužené vláknami s vysokou pevnosťou, s vysokým modulom pružnosti, ako aj s dostatočnou dĺžkou a pomerne malým priemerom. Doteraz neexistujú také vlákna, ktoré by spĺňali všetky tieto požiadavky. Preto je ich výber pre efektívne využitie veľmi obmedzený. Hlavné použitie majú *dlhé vlákna*, u ktorých pomer $L/D > 10$ a $D \leq 1$ mm, či už pre orientované uloženie do kompozitov, alebo pre spracovanie ďalších výstužných polotovarov vo forme pramencov, rohoží, tkanín a pod.. *Krátke vlákna* sa používajú ako objemové plnivo kompozitov. Okrem sekaných alebo drtených odpadov dlhých vlákien sú používané aj keramické a kovové *monokryštály* (whiskery) s priemerom ≈ 1 μm a dĺžok 2 až 4 mm.

Vlákna slúžiace ako vystužujúci prvok kompozitných materiálov možno rozdeliť do nasledovných skupín:

1. kovové vlákna;
2. sklené vlákna;
3. keramické vlákna;
4. polymérne vlákna;
5. whiskery.

Kovové vlákna sú výhodné z hľadiska ekonomického, aj keď majú vysokú hustotu. Oceľové vlákna sa získavajú hlavne valcovaním a ťahaním. Volfrámové vlákna (ale aj berýliové, molybdénové a pod.) možno pripraviť výhradne technológiami práškovej metalurgie, kedy sa práškové kovy izostaticky lisujú, spekajú vo vodíkovej atmosfére a tvárnia pri teplotách 900 až 1000 °C na konečný rozmer (0,02 - 1 mm). Veľmi perspektívne sú vlákna z kovových skiel.

Bežne používané *sklené vlákna* (plné i duté) majú pomerne nízku hmotnosť a tepelnú vodivosť, avšak vysokú chemickú a tepelnú stabilitu a dostatočnú pevnosť v ťahu v rozsahu od 3100 do 6000 MPa. Predstavujú ekonomicky výhodnú vystužujúcu zložku, ktorá je typická pre spevňovanie matric z polymérov.

V podstate sa sklené vlákna pripravujú v dvoch základných druhoch:

- kontinuálne sklené vlákna;
- neusporiadané diskontinuálne sklené vlákna.

Kontinuálne vlákna majú priečny prierez takmer kruhový, diskontinuálne sklené vlákna môžu mať 4 až 6 uholníkový tvar.

Vysokopevné sklené vlákna sa vyrábajú ťahaním roztavenej sklenej hmoty cez otvor priemeru 2,5 mm s nasledovným ťahaním cez prievlak požadovaného tvaru. Strižové vlákna sa pripravujú ťahaním skleneného vlákna z prúdu roztaveného skla s nasledovným prerušením na požadovanú dĺžku.

Zloženie skleneného vlákna určuje spôsob jeho prípravy, podmienky prípravy, ako aj možnosti jeho použitia. V technickej praxi používame rôzne druhy skla, ktoré sa od seba odlišujú chemickým zložením a vlastnosťami, pozri tab. 8.1 a tab. 8.2.

Tab. 8.1

Chemické zloženie sklených vlákien

Druh skla	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Ostatné
A sklo	72 %	1 %	10 %	2 %	-	14 %	SO ₃
C sklo	65 %	4 %	14 %	3 %	55 %	8 %	K ₂ O
E sklo	54 %	14 %	19 %	2 %	10 %	1 %	K ₂ O, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃
M sklo	54 %	-	13 %	9 %	-	-	8 % BeO, 8 % TiO ₂
S sklo	65 %	25 %	-	10 %	-	-	CeO ₂ , LiO ₂ , ZrO ₂

Tab. 8.2

Vlastnosti vybraných druhov sklenených vlákien

Druh vlákna	E GPa	R _m MPa	A ₅ %	ρ kg.m ⁻³	T _{max} °C	C kJ/kg
A sklo	71	3100	4	2560	530	-
C sklo	70	3150	nemá	2490	750	0,79
E sklo	73,5	3500	4,8	2540	845	0,80
M sklo	110	3500	nemá	2890	-	-
S sklo	86,8	4900	5,4	2490	970	0,74
Kremenné sklo	74	6000	4,6	2210	1667	4,42

A sklo - obyčajné sklo - používa sa na okná a fľaše.

C sklo - má vyššiu chemickú odolnosť ako E sklo.

E sklo - je najčastejšie používané a má vysoký elektrický odpor.

M sklo - obsahuje 8 % BeO a má najvyšší modul pružnosti z danej skupiny sklenených vlákien.

Veľkou nevýhodou sklenených vlákien je ich malá odolnosťou voči viacnásobnému ohybu a oteru, ktorá sa však zvyšuje ich infiltráciou rôznymi lakmi až o 80 - 100 % . Pri izbovej teplote, priemernej vlhkosti 50 až 55 % a počas krátkodobého zaťaženia sa sklenené vlákna správajú ako ideálne pružné telesá, so zvyšovaním teploty ich modul pružnosti výrazne klesá, a to až do teploty mäknutia sklenej hmoty. Výnimku tvoria kremenné vlákna, ktorých modul pružnosti sa so zvyšovaním teploty lineárne zvyšuje.

Minerálne vlákna sú perspektívne do kompozitov s kovovou maticou pre vysoké teploty. Bórové vlákna sa získavajú metódou CVD (Chemical Vapour Deposition), t. j. chemickým nanášaním z plynnej fázy na vhodnú podložku. Zvyčajne sa vyrábajú vlákna s priemerom okolo 0,1 mm. Výstužný materiál pre špičkové kompozity predstavuje bórové vlákno na volfrámovom alebo uhlíkovom jadre (prípadne s povrchovou úpravou SiC - tieto vlákna sú známe pod názvom Borsic alebo B₄C).

Najmä *uhlíkové vlákna* v modifikáciách HS, prípadne UHS (vysokopevné) a HM alebo UHM (vysokomolekulové), sú rozmerovo stabilné, odolné proti oteru a chemikáliám, elektricky vodivé, teplotne rezistentné do 400 °C.

Najrozšírenejšou surovinou na výrobu uhlíkových vlákien je v súčasnosti polyakrylometrilové vlákno PAN. Z neho sa uhlíkové vlákna vyrábajú procesom oxidácie, karbonizácie a grafitizácie. Ďalším významným zdrojom na výrobu uhlíkových vlákien sú živice a produkty z ropy. Vo všeobecnosti sa v konečnej fáze tieto uhlíkové vlákna tzv. dĺžia.

Uhlíkové vlákna sa zhotovujú najmä v podobe priadze. Vzhľadom na nepolárny charakter svojho povrchu vykazujú slabú väzbu s matricou, a preto kompozity s kovovou matricou musia byť pokryté vrstvou SiC, W, Ni alebo B.

Keramické vlákna sa zhotovujú z oxidov niektorých karbidov a boridov ťažko taviteľných kovov. Väčšina z nich má okrem vysokej pevnosti, húževnatosti aj pri zvýšených teplotách a žiaruvzdornosti aj vysoké fyzikálnochemické a mechanické vlastnosti, ako napr. teplotu tavenia od 1500 do 3600 °C, modul pružnosti v ťahu E od 25 do 50 GPa a medzu pevnosti R_m od 2 do 56 GPa. Najvýznamnejšie miesto majú dve skupiny týchto keramických vlákien, a to:

- polykryštalické;
- monokryštalické.

Keramické polykryštalické vlákna sú určené na spevňovanie kompozitných materiálov s kovovou aj nekovovou matricou. Ich štruktúra je tvorená z neorientovaných zŕn, ktorých veľkosť je oveľa menšia ako pričný prierez vlastného vlákna. V porovnaní s monokryštalickými vláknami majú polykryštalické vlákna mnohé prednosti:

- vyššia homogenita;
- menší rozptyl hodnôt pevnosti;
- lepšia technologickosť;
- nižšia cena.

Polykryštalické keramické vlákna môžeme pripraviť troma spôsobmi:

1. Vytváraním tenkej vrstvy na hladkej podložke - možno získať keramické vlákna hrúbky 0,5 - 5 μm , šírky 50 - 500 μm a dĺžky do 40 mm. Nemožno ale získať vlákna s kruhovým prierezom a ani kontinuálneho typu.
2. Pretláčaním zmesi práškov a organického spojiva s následným žíhaním pri dostatočnej teplote na odstránenie organickej látky - možno získať kontinuálne vlákna z oxidov kovov 5 - 30 μm .

3. Lisovaním práškových zmesí ťažkotaviteľných kovov, spekaním pripraveného výlisku s nasledujúcim pretláčaním za tepla pre dosiahnutie požadovaného tvaru - možno vyrobiť vlákna ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 s priemerom 40 - 100 μm a dĺžkou 2,5 - 40 mm.

Monokryštalické keramické vlákna sú veľmi vhodné na spevňovanie vysokoteplných kompozitných materiálov. Vyznačujú sa pomerne vysokou pevnosťou, vysokým modulom pružnosti a nízkou hmotnosťou. Monokryštalické keramické vlákna typu zafíru $\alpha-Al_2O_3$ a rubínu $Al_2O_3 \cdot CrO_2$ si zachovávajú vysokú pevnosť a modul pružnosti v ťahu aj pri teplote 1200 °C. Zafirové vlákna s priemerom 0,1 - 0,15 mm dosahujú maximálnu pevnosť 2500 MPa, avšak pri priemere 40 μm až 4500 MPa. Rubínové vlákna, ktoré sa pripravujú metódou zónového tavenia, majú medzu pevnosti v ohybe pri teplote 20 °C 9650 MPa.

Tab. 8.3

Vlastnosti niektorých keramických monokryštalických vlákien

Materiál	$\varnothing D$ μm	E .10 ⁴ MPa	R _m MPa	T _{top} °C	ρ kg/m ³
Al_2O_3 (zafír)	127 - 500	47 - 53	2410 - 4140	2040	3960
$Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$	280	47	3400 - 4100	2040	4000
TiC	280	45	1540	3060 - 3200	4900

V roku 1972 bol objavený ďalší druh organického vlákna, ktorý po chemickej stránke predstavuje organický polyamid a dostal názov *kevlar*. Kevlarové vlákna sú 2 x pevnejšie ako nylonové a ich tuhosť dosahuje takmer tuhosti sklenených vlákien. Používajú sa hlavne na výrobu pneumatík, káblov, lán, na spevnenie gumy a plastov pre špeciálne priemyselné použitie. Môžu sa vyrábať technológiami použiteľnými pre výrobu iných keramických priemyselných vlákien (napr. nylon), ale aj metódami vyvinutými pre výrobu skleneného vlákna. Dnes poznáme tri typy kevlaru:

- Kevlar;
- Kevlar 29;
- Kevlar 49.

Kevlar 49 má medzu pevnosti dvakrát vyššiu ako sklenené vlákno, čo predstavuje približne 2/3 medze pevnosti oceľových vlákien. Merná hmotnosť týchto vlákien je nízka, 1440 - 1450 kgm^{-3} , vlákna sú nevodivé,

tepelne stabilné a chemicky odolné. Kevlar 49 sa používa v interiéroch moderných lietadiel namiesto sklenených vlákien a aj na vonkajšie časti lietadiel, vyrábajú sa z neho aj športové potreby.

Pre náročné inžinierske kompozity možno použiť špeciálne *polyetylénové vlákno* teplotne rezistentné do 125 °C.

Whiskery. Ide v podstate o monokryštály o priemere od 1 μm (whiskers - angl. fúzy, bokombrady) a dĺžky niekoľkých mm s takmer dokonalým usporiadaním atómov. Pripravujú sa zvyčajne kryštalizáciou z tekutej i plynnej fázy. Boli vyvinuté ako kovové, tak aj keramické whiskery. Ich modul pružnosti E možno vypočítať z ťahového diagramu, avšak pre praktické použitie je výhodnejšia metóda nepriama, z merania rýchlosti šírenia ultrazvukových vln. Vo všeobecnosti sú ľahko tváriteľné a dosahuje sa u nich vysoká pevnosť. Napr. hliník s whiskermi SiC má pevnosť v ťahu až 600 MPa. Boli vyvinuté aj whiskery Al₂O₃ alebo B₄C v striebre a nióbe. Kompozity s nióbovou maticou sú mimoriadne vhodným materiálom pre namáhanie pri 1100 °C. Nevýhodou whiskerov je ich extrémne vysoká cena. Najlepšie zvládnutá je výroba zafírových (α-Al₂O₃) whiskerov. Whiskery kovov majú pevnosť okolo 15 000 MPa a whiskery nekovových zlúčenín (nitridy, boridy, aj oxidy) majú rovnakú, ale aj väčšiu pevnosť.

Tab. 8.4

Vybrané charakteristiky keramických whiskerov

Druh whiskeru	ØD μm	E .10 ⁴ MPa	R _m .10 ² MPa	ρ kg.m ⁻³	T _{top} °C
Grafit	neuvádza sa	70 - 100	196 - 207	1,66 - 2,1	neudaná
Al ₂ O ₃	0,5 - 11	41 - 103	41 - 24,1	3960	2140
B ₄ O	neuvádza sa	48	13,8	3300	2430
Si	1	18	70	2300	1177
SiC	3	49	80	3200	2600
TiO ₂	2	40	22	4010	2780

V prípade whiskerov je nevyhnutná ich povrchová úprava nanosením tenkých povrchových vrstiev, aby sa zlepšilo ich zmáčanie s materiálom použitej matrice a zabránilo nežiaducim reakciám medzi vláknom a maticou. Pre tento účel sa používa napr. vákuové naparovanie, elektrolytické nanášanie plazmou, chemická úprava a pod.

Tab. 8.5

Vybrané charakteristiky kovových whiskerov

Druh whiskeru	$\varnothing D$ [μm]	R_m [MPa]	A_5 [%]
Fe	1,6	13400	4,9
Mn	1,7	3600	3
Zn	1	910	2

Použitie kompozitov v inžinierskej praxi vyžaduje *poznatie mechanizmov porušovania kompozitov* v podmienkach medzného namáhania. V kompozitných materiáloch je bežným javom, že vnútorné porušenie nastáva oveľa skôr, ako sa objavia a prejavajú pozorovateľné makroskopické zmeny vo vzhľade a chovaní sa kompozitného materiálu. Vnútorné porušenia možno pozorovať pre jednotlivé usporiadania kompozitného materiálu oddelene alebo spojitú, a to:

- lom v matrici;
- porušenie väzby medzi matricou a povrchom vlákna (debonding);
- trenie vlákna v matrici po jeho porušení;
- redistribúcia napätí;
- vyťahovanie vlákien;
- oddeľovanie vrstiev v laminovaných kompozitných materiáloch (delaminácia).

8.2 Kompozity s polymérou matricou

V súčasnosti existuje veľký počet kompozitov na báze polymérov, ktorý sa každoročne zvyšuje. Môžeme ich rozdeliť v súlade s tab. 8.6. Ide o materiály vytvorené spojením výstužného materiálu (plniva) a makromolekulárnej látky, väčšinou s cieľom zlepšiť mechanické vlastnosti. Polymérna zložka tvorí základnú spojitú matricu kompozitu. Plnivom je neprchavá prísada organického aj anorganického pôvodu. Podľa tvaru plniva môžeme vystužené plasty rozdeliť na kompozity s práškovitým plnivom (sadze, minerálne látky ako SiO_2 alebo CaCO_3 , kovy ako Al, oxidy kovov) a na kompozity s vláknitým plnivom (vlákna sklenené, bórové, azbestové, bavlnené, celulózoové, sialové, grafitové, kovové). Základom vy-

stužených polymérov sú najmä reaktoplasty. Plnivami sa však modifikujú aj termoplasty, napr. PTFE plnený grafitom a práškovým bronzom sa používa na pohybové, nemazané tesnenia a klzné ložiská.

Aplikácia plnív výrazne znižuje cenu výrobkov, pretože väčšinou predstavujú lacnejší materiál ako samotný plast matrice.

Najrozšírenejšie sú **plnené plasty**. Dobre znášajú iné materiály – súdržnosť plastu a plniva je v potrebnej miere vždy zaistená. Účelom plnív je zvýšenie tuhosti a (zároveň) zníženie ceny. Zlepšiť možno aj ďalšie vlastnosti (pevnosť, rozmerová stálosť, elektrické parametre, tepelná odolnosť), húževnatosť je väčšinou nižšia ako u neplneného plastu.

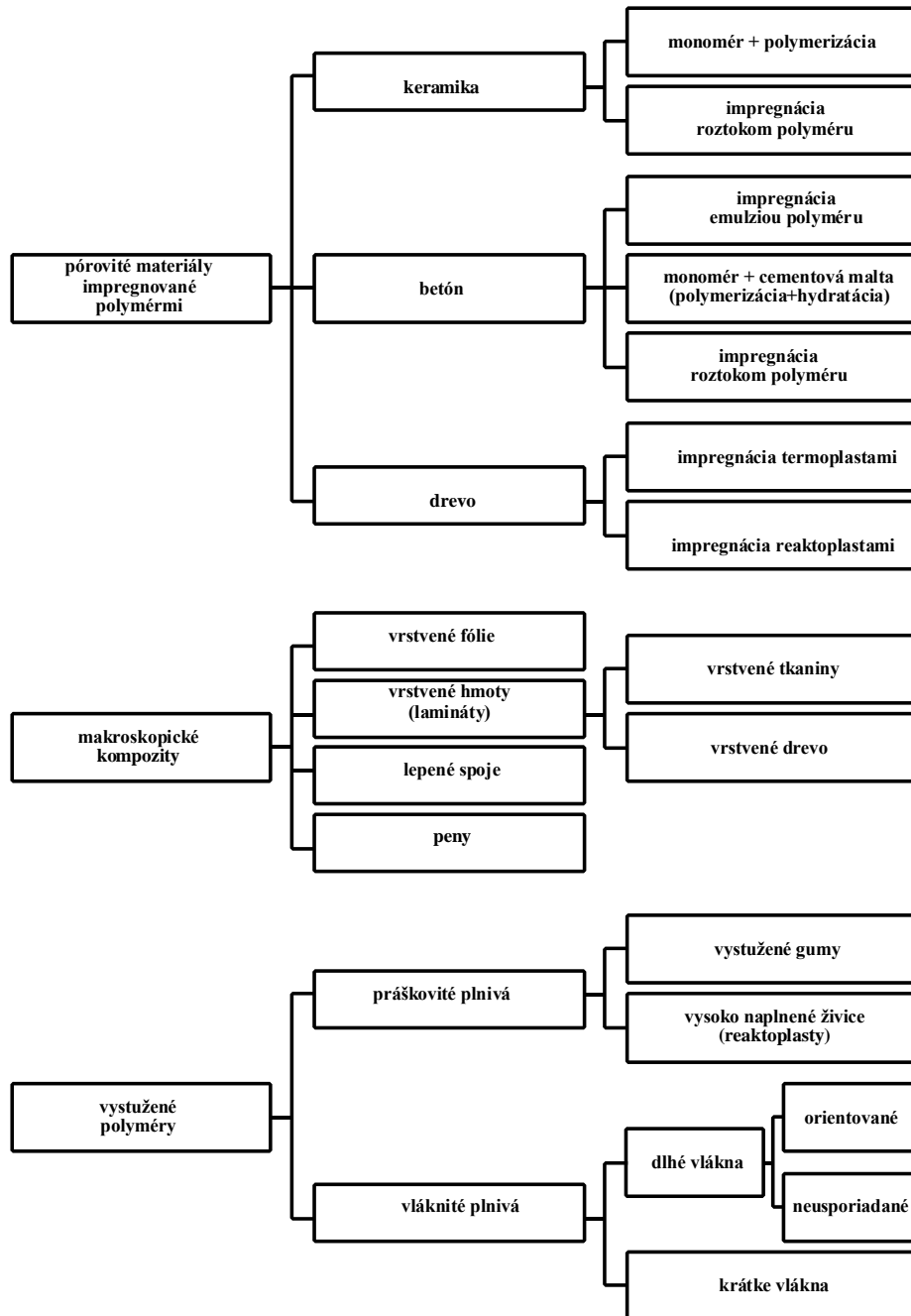
Veľký nárast použitia možno zaznamenať u **expandovaných pien** – kompozitov s plynnou fázou. Vyrábajú sa predovšetkým z termoplastov (PVC, PE, PS, PUR) a z niektorých reaktoplastov (najmä PF a UF peny). Vlastnosti pien sa líšia nielen podľa typu polyméru, ale závisia aj od objemového podielu dispergovanej plynnej fáze, tvaru, veľkosti i tvaru dutín a rozsahu ich prepojenia s vonkajším prostredím. Premenným priestorovým usporiadaním dutín (pórov) sa vytvárajú peny s programovateľnou tuhosťou (integrálne peny). Vlastnosti pien sa modifikujú aj plnivom a vystužujúcimi fázami.

Sklené lamináty (najstaršie priemyselne vyrábané kompozity) majú matricu z polyesterovej alebo epoxidovej živice, výstužou je sklenná tkanina. Ich prednosťou je nízka hustota, vyvážené mechanické vlastnosti, dobré dielektrické vlastnosti, odolnosť proti atmosférickým vplyvom. Tepelná odolnosť je podľa použitej matrice od 50 do 200 °C. Výhodou je aj ľahká výroba zložitejších tvarov a nízka cena. Dosiadateľná tuhosť môže limitovať širšie použitie.

Špičkové polymérne kompozity (Advanced Composite Materials) majú matricu z modifikovanej živice (najčastejšie epoxidovej) a sú vystužené bórovými, uhlíkovými a aramidovými vláknami. Okrem jednosmerného usporiadania výstuže sa používa vrstvená výstuž s rôznou orientáciou vlákien (zvyčajne 90 °) v susedných vrstvách, alebo sa použijú tkaniny. Kombináciou vlákien rôznych typov a usporiadania v jednej súčiastke vzniknú *hybridné kompozity*.

Impregnované pórovité materiály sú kompozity na báze keramiky, betónu a dreva. Tieto materiály sa plnia polymérmi. Makromolekulárna látka pritom nevytvára spojitú fázu. Napríklad pri zošľachtenom dreve, ktoré sa spracovalo pridaním syntetickej živice tlakom pri vysokej teplote, sa zlepšil jeho pevnosť, odolnosť proti vlhkosti a pod.

Rozdelenie kompozitov na báze polymérov



Makroskopické kompozity sú kompozity, v ktorých makromolekulárna látka vytvára makroskopicky spojitú fázu. Najvýznamnejšími makroskopickými kompozitmi sú vrstvené materiály (lamináty), ktoré vznikajú spojením viacerých vrstiev polyméru a výstuže.

Výstuž nie je voľne uložená v polymérnej matrici, ale jednotlivé vlákna sú navzájom spojené formou tkanín s rôznymi väzbami alebo formou rohoží, prípadne rovingov (zväzkov vlákien). Výrobky z laminátov sa zhotovujú vrstvením tkanín alebo rohoží tak, aby sa dosiahla požadovaná pevnosť a tuhosť so zreteľom na podmienky namáhania výrobku. Jednotlivé vrstvy sa nasycujú kvapalnými alebo práškovými živcami (UP, PF a pod.), ktoré sa v ďalšom štádiu vytvrdzujú. Medzi najpoužívanejšie vrstvené plasty podľa druhu výstuže možno zaradiť sklené lamináty. Sú to vrstvené materiály, zložené z vrstiev sklenej výstuže (roving, tkanina) a spojiva (PF, UP, EP a pod.). K vrstveným plastom patrí aj tvrdý papier (napr. umakart) a tvrdé tkaniny (napr. textgumoid) vyrábané z papiera, resp. z bavlnených tkanín impregnovaných živcami (napr. PF) a spracované lisovaním pri zvýšených teplotách.

Lamináty sa používajú na stavbu častí karosérií niektorých automobilov (karoséria starších malých vozov Trabant z PF vystuženej rohožami z krátkych bavlnených vlákien). Sklené lamináty sa uplatňujú aj pri výrobe športových a turistických lietadiel (trupy a krídla). Podiel plastov v leteckej technike sa podstatne zvyšuje s vývojom kompozitov s grafitovými a kovovými vláknami. Napríklad významné je využitie plastov v nadzvukovom dopravnom lietadle Concorde. Tvrdé tkaniny sa používajú na klzné ložiská a tesnenia.

Vrstvené bezpečnostné sklo, zabraňujúce rozptýleniu črepín pri rozbití, sa vyrába zlepením dvoch alebo viacerých tabúl skla plastom. Predstavuje prechod medzi vrstvenými plastmi a ďalším typom kompozitov - lepenými spojmi, pri ktorých sa plasty využívajú na trvalé spájanie rôznych materiálov.

Ľahčené materiály čiže peny, sú polyméry, obsahujúce dutinky rôznych tvarov a veľkostí. Vyrábajú sa z plastov aj kaučukov. Prísadu do ľahčených materiálov nazývame nadúvadlo. Nadúvadlá pri výrobe ľahčených materiálov uvoľňujú plyny alebo pary a vplyvom tohto procesu majú výrobky bunkovú štruktúru. Poznáme ľahčené materiály s bunkami navzájom prepojenými (pórovité) alebo uzatvorenými (penovité). Ľahčené materiály majú okrem nízkej hustoty aj dobré tepelné, elektrické a akustické izolačné vlastnosti. Technicky najvýznamnejšie ľahčené materiály sú PS,

PVC a penovité reaktoplasty. Používajú sa okrem iného vo vnútornom vybavení dopravných prostriedkov (sedadlá).

Špeciálnym prípadom vrstvených plastov sú **sendviče**. Ide o laminátové alebo hliníkové potahy s jadrom z ľahčených plastov, určené napr. na výrobu karosérií chladiarenských vozov a obytných prívosov).

Jedným z najnovších kompozitov na báze plastov je PP vystužený vápencom. Jeho hlavnými vlastnosťami je pomerne veľká tuhosť, ľahké opracovanie a najmä nízka cena. Vzhľadom na tieto vlastnosti sa používa ako náhrada priemyselne vyrábanej živice ABS.

Tab. 8.7

Porovnanie vlastností PP plneného vápencom a živice ABS

Materiálové charakteristiky	PP + 50 % vápenca	Živica ABS
R_m , MPa	23	48
A, %	52	10
KCU, kJm^{-2}	90	140
ρ , kgm^{-3}	1350	1050

Maximálny obsah plniva musí byť 60 %, ak sa však vyžaduje vysoká kvalita povrchovej úpravy pri lisovaní a vstrekaní, možno použiť maximálne 50 % plniva.

Ďalším materiálom je nerastmi vystužený NY 66, ktorý sa vyrába z minerálu chemicky viazaného na nylonový polymér. Hlavnými prednosťami takéhoto materiálu sú: zlepšená rázová odolnosť, lepšia tepelná stálosť, ľahšie spracovanie a natieranie výrobkov. Tento materiál možno veľmi dobre lisovať a výrobný cyklus prebieha o 30 - 60 % rýchlejšie ako pre samostatný PP alebo NY. Pretože tento materiál je tuhý aj za vysokých teplôt, môže byť z foriem vybraný aj za tepla.

Novým perspektívnym materiálom a technologickým postupom je vystužovanie a odľahčovanie plastov pomocou expandovaných mikroguličiek z kremičitého alebo borokremičitého skla, z plastov a pod. Ľahčené plnivá majú zvyčajne priemer 250 μm a hustotu 60 - 300 kgm^{-3} . Vmiešavajú sa do vodných disperzií, živíc, tavenín, napeňovaných hmôt rôzneho chemického zloženia atď. Sú to najmä polyesterové a epoxidové živice, PVC a polyamidy. Mikroguličky sa dodávajú samostatne alebo v zmesi

s krátkymi vláknami (ďalej ako granuláty), resp. priamo v plastoch. Podľa prevedenia a použitého množstva zvyšujú mikroguličky pomer tuhosť/hmotnosť, rázovú húževnatosť, zlepšujú tepelné a zvukovoizolačné vlastnosti, potlačujú zmrašťovanie výrobkov a častokrát aj cenu hotových výrobkov.

8.3 Kompozity s kovovou maticou

Podľa druhu vystužujúcich častíc možno kompozity s kovovou maticou rozdeliť na:

- kompozity spevnené časticami;
- kompozity spevnené vláknami;
- kompozity spevnené krátkymi vláknami (whiskermi).

Matrica kompozitných materiálov môže byť:

- kovová;
- polymérna;
- silikátová.

Disperzne spevnené kompozity majú v kovovej matici disperzné nekovové častice o rozmeroch $< 1 \mu\text{m}$ v počte $< 15 \%$ objemu kompozitu. Častice obmedzujú pohyb dislokácií v matici a zvyšujú odolnosť proti plastickej deformácii zvlášť pri zvýšených teplotách. Ako spevňujúce fázy sa používajú Al_2O_3 , SiO_2 , BeO , CdO , MgO , Cr_2O_3 v závislosti od typu matrice. Najrozšírenejšie použitie majú hliníkové (SAP) a niklové (TD-nikel) disperzne spevnené kompozity.

Hliník SAP (z anglického Sintered Aluminium Powder) je hliník spevnený časticami Al_2O_3 , pri príprave ktorého sa využíva povrchová oxidácia hliníkového prášku počas mlecieho procesu. Jeho hlavnou prednosťou sú veľmi dobré mechanické vlastnosti za tepla, nízka hustota, dobrá odolnosť proti korózii a dobrá tepelná vodivosť.

Dispál, t. j. hliník spevnený časticami Al_4C_3 , pripravovaný mechanickým legovaním zmesi hliníkového a grafitového prášku, je novším materiálom podobných vlastností ako SAP. Je vhodný pre stavbu dopravných prostriedkov, najmä v automobilovej a leteckej technike. Vzhľadom k vysokej odolnosti voči rekryštalizácii a vysokej žiarupevnosti je vhodný pre prevádzkové teploty 300 až 500 °C.

T-D Nickel (98 % Ni, 2 % ThO₂) patrí dnes popri SAP ku typickým disperzne spevneným zliatinám. Vyrába sa precipitáciou hydroxidu niklu z roztoku niklovej soli. T-D Nikel spevnený oxidom thoričitým sa vyznačuje vysokou pevnosťou za tepla, a je preto vhodný pre prevádzkové teploty až nad 1100 °C .

Žiarupevné superzliatiny typu NiCrAl-Y₂O₃ , používané pre plynové turbíny leteckých motorov sa vyznačujú vysokou žiarupevnosťou - dlhodobo pre prevádzkové teploty do 1200 °C , krátkodobo až pre prevádzkové teploty do 1350 °C. Pripravujú sa mechanickým legovaním. Na stavbu reaktorov, ale aj v leteckom priemysle a raketovej technike, sa používajú antikoročné a žiaruvzdorné austenitické a feritické ocele, disperzne spevnené oxidmi Al, Ti, prípadne Th . Majú zvýšenú odolnosť voči krehnutiu pri radiácii, vysokú pevnosť (i za tepla, krátkodobo sú použiteľné pre prevádzkové teploty až do 1200 °C) pri prijateľnej húževnatosti a koróznej odolnosti. Nevýhodou je ich vysoká cena, náchylnosť na tepelné krehnutie, problematickosť dodržovania vysokej pevnosti vo zvaroch, častá anizotropia vlastností a náchylnosť ku koróznemu praskaniu pod napätím.

Vláknami spevnené kompozity pre použitie za normálnych (alebo zvýšených teplôt) majú maticu zo zliatin Al alebo Mg, z Ti a jeho zliatin, a sú armované uhlíkovými, bórovými, keramickými alebo kovovými vláknami, čo vedie väčšinou i k zníženiu hustoty. Pre vysoké teploty sú určené kompozity so žiaropevnou zliatinou (matrice) a vlákna s volfrámu alebo zliatin W. Pri ďalších kombináciách matrice/vlákno zostávajú problémy s medzifázovým rozhraním a s rozdielnou teplotnou rozťažnosťou vlákien a matrice [185].

Kompozity s hliníkovou maticou patria k najrozšírenejším materiálom vystuženým vláknami. Najbežnejším armovacím materiálom sú uhlíkové vlákna, ktoré sa buď zalisovávajú medzi hliníkové fólie, alebo sa pokrývajú vrstvou Ti a B a potom hliníkom. Na dôležité miesto sa zaraďujú aj vlákna B a Borsic. Hliníkové kompozity majú priaznivý pomer pevnosti k hustote, a preto sú vhodné najmä pre letecký priemysel.

Kompozity s titánovou maticou nachádzajú takisto uplatnenie najmä v leteckom priemysle (lopatky ventilátora leteckých motorov). Pre armovanie titánu sú zvlášť vhodné borsicové a berýliové vlákna. U kompozitov s maticou titánovej zliatiny typu VT-6 sa dosahuje pozdĺž vlákien pevnosť 1000 až 1400 MPa.

Žiarupevné kompozity sú predovšetkým kompozity na báze superzliatin niklu s vláknami volfrámovými, korundovými ale aj grafitovými. Podiel

vlákien je od 20 do 70 %, pevnosť pri 20 °C je 1400 až 2100 MPa, časová medza tečenia (1000 h) pri 1100 °C je však 200 až 300 MPa, teda o mnoho väčšia ako u konvenčných žiarupevných zliatin. Sú použiteľné až do teploty 1650 °C.

Eutektické kompozity sú zliatiny eutektického zloženia, v ktorých možno usmernenou kryštalizáciou dosiahnuť orientované vylúčenie (ihlíc, tyčínok, alebo lamelií) tej fázy, ktorá je svojimi vlastnosťami schopná spevniť danú zliatinu. Zvláštnym prípadom sú usmernené kryštalizujúce eutektiká, u ktorých je štruktúra tvorená doštičkovitými, tyčinkovitými (vláknitými) alebo celulárnymi eutektikami, pričom jedna fáza eutektika je matricou a druhá fáza výstužou. Pri usmernenom odvode tepla je možné usporiadať vystužujúcu fázu (zložením je to vždy intermetalická zlúčenina) podobne ako whiskery u združených materiálov. Tým sa podstatne zvýši pevnosť základnej zliatiny. Výhodou je, že sa intermetalická fáza vytvára priamo z taveniny, takže je zaručené dokonalé spojenie s matricou. Nevýhodou je to, že existuje len obmedzený počet vhodných systémov. Pre použitie za vysokej teploty sú perspektívne systémy Ni-Ta-C a Ni-Al-Nb(Ta).

Príklady niektorých aktuálnych eutektických systémov uvádza tab.8.8. Napr. eutektikum Al-Al₃Ni neusmernené má pevnosť v ťahu 100 MPa a ťažnosť 15 %, usmernené pevnosť 300 MPa pri ťažnosti 3 %.

Tab. 8.8

Vybrané eutektické systémy

Systém	Eutektická teplota /°C/	Objem. podiel nosnej fázy /%/	Typ eutektika
Al-Al ₃ Ni	640	11	vláknité
Nb-NbC	2235	31	vláknité
Ta-Ta ₂ C	2800	29	vláknité
Ni-Ni ₃ Ti	1287	39	lamelárne

Ďalšie nádejné systémy sú napr. Al-Al₂Cu, u ktorého je možné pri vylúčení tenkých lamiel zvýšiť pevnosť až do 520 MPa; NiTa₂₁Cr₁₅Mn₇ s pevnosťou 880 až 1040 MPa, alebo CoCr₁₅TaC, CoCr₂₀Ni₁₀TaC a iné. Veľmi dobrú pevnosť (1000 až 1100 MPa) má v tabuľke 8.8 uvedený systém Ta-Ta₂C s obsahom 29 % Ta₂C. Lopatky vyrobené zo zliatin s usmerneným tuhnutím sa osvedčili napr. na rotory spaľovacích turbín. Hoci ide o náročnú technológiu, je zvýšenie pevnosti významné, a to najmä pri zvýšených teplotách.

Kompozity vzniknuté poplastovaním kovov. Tento typ vrstvených materiálov je najvýznamnejším typom kompozitov kov – plast, ktorý možno realizovať aj ako plasty vystužené kovovými vláknami alebo prachovými časticami potrebnej zrnitosti. Poplastované kovy sú v princípe kovové výrobky, ktoré majú v jednej alebo viacerých exponovaných stranách vrstvu plastu, ktorá výrobku dodáva svoje prirodzené vlastnosti - chemickú a koróznú odolnosť, nehlučnosť, estetický účinok a pod. Podkladom býva kovový plech alebo výlisok, ktorý zabezpečuje a zaručuje väčšinu fyzikálnych vlastností výrobku, ku ktorým môže plast samozrejme prispievať.

Povlak možno vytvoriť prakticky zo všetkých bežných plastov, podmienkou je však voľba správnej technológie a vhodne tvarovaný kovový podklad. Najväčšie problémy sú pri nanosení plastu na kov, ktorého povrch bol nahrubo otryskaný. Povlaky z plastov sú v porovnaní s väčšinou bežných náterov hrubšie a väčšinou sa vytvárajú jednovrstvové. Majú hrúbku od 0,1 mm do niekoľko mm. Vzhľadom na svoju hrúbku, homogenitu a chemickú odolnosť plastov majú takto vytvorené povlaky za rovnakých podmienok podstatne dlhšiu životnosť ako nátery. Heterogénna štruktúra kompozitov tohto typu je príčinou ich špecifických vlastností, ktoré sa prejavujú napr. v otupovaní trhlín, v ich štiepení a brzdení na rozhraní kov - plast, a preto majú vo všeobecnosti vyššiu vrubovú citlivosť.

Najvhodnejším materiálom pre poplastovanie je *mäkčený PVC*. Nanáša sa v hrúbkach 1 - 8 mm, hlavné použitie má pre nádrže a potrubia, od ktorých sa vyžaduje chemická a korózna odolnosť. K novému využitiu dochádza v priemyselnej oblasti, kedy za účelom odstránenia hluku v továrňach sa začínajú používať poplastované násypky, sklzy a žľaby. Ďalšia oblasť použitia je v dopravnej technike, kde sa poplastovávajú vnútorné steny dopravných kontajnerov a chránia sa tak pred poškodením.

Plnené PVC. Hrúbky bývajú v rozsahu 0,25 - 0,75 mm. Tento typ kompozitu vyniká trvanlivosťou, pretože povlak je veľmi húževnatý, odolný proti kyselinám aj zásadám, UV žiareniu, morskej vode, má nízku toxicitu, veľmi dobrú odolnosť aj pri nízkych teplotách a možno ho farbiť.

Vysokotlakový PE. Používa sa pre poplastovanie kovových predmetov, ktoré majú mať hladký povrch so zvýšenou odolnosťou proti korózii. Vrstva sa vytvára striekaním, ponáraním alebo fluidným nanášaním. Tento typ plastu nevytvára póry.

Nízkotlakový PE. Vrstvy sa vytvárajú striekaním alebo fluidným nanášaním. V porovnaní s nízkotlakovým PE má vyššiu teplotu topenia, je húževnatejší,

a preto sa používa prednostne v elektrotechnickom priemysle, napr. svorky akumulátorov, dierované plechy a ako elektrické izolanty.

Polypropylén. Vytvára lesklý povlak s hrúbkou 0,5–0,9 mm. Vyznačuje sa mimoriadnou chemickou odolnosťou a odolnosťou voči oteru. Vrstvy sa nanášajú fluidizáciou. Používa sa prednostne na ochranu potrubí a nádrží.

Fluoroplasty. Vyznačujú sa vlastnosťami, ktoré nemajú iné materiály. Sú to:

- malý súčiniteľ trenia 0,03 - 0,11;
- odolnosť voči oteru;
- dielektrická pevnosť;
- chemická odolnosť povrchu;
- pracovné teploty $-200 \div +300$ °C;
- tesniaca schopnosť, kedy už hrúbka 0,01 mm zabraňuje prenikaniu;
- po poplastovaní možno predmety zväť.

Polytetrafluóretylén sa používa v hrúbke od 0,4 do 1 mm pre aplikácie, kde sa vyžaduje vysoká chemická odolnosť a oteruvzdornosť aj pri extrémnych teplotách. Používa sa k ochrane prístrojov a čerpadiel v chemickom, potravinárskom a atómovom priemysle. Vrstva sa vytvára máčaním alebo elektrostatickým nanášaním prášku.

Epoxidové živice. Viazané tavením vytvárajú chemické povlaky, ktoré majú výbornú adhéziu na kovy. Používajú sa pre teploty $-40 \div +120$ °C, pri hrúbkach 0,3 až 0,5 mm. Pretože majú vysokú odolnosť proti vlhku, antikoročné účinky a odolnosť voči kyselinám, používajú sa v potravinárskom, zdravotníckom a v priemysle spracovania odpadových hmôt. Povrch sa vytvára ponáraním do fluidnej vrstvy alebo bežným elektrostatickým rozprašovaním.

Ku kompozitom plast – kov možno zarátať aj materiály s obráteným pomerom zložiek, ktoré predstavujú *pokovené plasty*. Ako technika vytvárania povlaku je najvhodnejšie elektrolytické pokovovanie. Priame elektrolytické pokovovanie umožňuje nová skupina živíc na báze polypropylénu, kde ako plnivo sa využíva uhlík vo forme sadzí. Sadze majú vplyv na elektrickú vodivosť, ktorá sa nie veľmi líši od vodivosti kovov. Výrobky sú preto veľmi ľahké, odolné voči opotrebeniu a korózii, dostatočne pevné a húževnaté a dajú sa formovať do zložitých tvarov. Pred elektrolytickým nanášaním povrchovej vrstvy netreba odstraňovať povrchové nerovnosti a nie je potrebné ani leštenie povrchu.

8.4 Sklokeramické a keramické kompozity

Výroba sklokeramických materiálov bola patentovaná v roku 1959. Tieto materiály sa pripravujú riadenou kryštalizáciou skla, preto majú vysokú pevnosť, výbornú chemickú odolnosť, vysokú odolnosť voči teplotným šokom a vysokú odolnosť voči opotrebeniu. Ich hlavnou výhodou je však to, že tieto vlastnosti je možné kombinovať vo veľmi širokom rozsahu, takže môžeme prakticky pripraviť materiál tohto typu na objednávku.

Tab. 8.9

Porovnanie vlastností chemického skla a sklokeramiky NUCERITE

Vlastnosť	Rozmer	Chem. sklá pre aparatúry	NUCERITE
ρ	[kgm ⁻³]	2300 - 2500	2300 - 2500
E	[MPa .10 ³]	58 - 70	130 - 200
σ_{DOV}	[MPa]	130 - 160	200 - 270
T _{použ}	[°C]	500 - 600	800 - 1000

Nové aplikácie týchto sklenených kryštalických materiálov našli aplikácie v elektrotechnike a mikroelektronike. Tu sa tieto materiály používajú pri príprave povrchovo namáhaných integrovaných obvodov, pri príprave polovodičov, kondenzátorov atď. Sklené kryštalické spájky, dovoľujúce zohriatie materiálu na teplotu spájkovania bez nebezpečenstva deformácie, majú široké uplatnenie pri spájaní rôznych materiálov, ako je napríklad kompletácia dielov obrazoviek pre farebné televízory, puzdrovanie elektrotechnických obvodov atď.

Sklené kryštalické materiály na báze sľudy umožňujú svojou kryštalickou štruktúrou opracovanie bežnými nástrojmi do požadovaného tvaru, ale pre aplikáciu majú navyše relatívne dobrú chemickú odolnosť a odolnosť voči teplotnému rázu. Používajú sa ako elektrické izolanty s vysokou dielektrickou pevnosťou a sú vhodné pre vákuové resp. kozmické aplikácie. Sklené kryštalické materiály, vzhľadom k nízkemu súčiniteľu teplotnej rozťažnosti, odolávajú vysokým teplotným rázom, a preto sú vhodné na priamo vyhrievacie dosky (nové elektrické sporáky). Vzhľadom na tieto výborné vlastnosti ešte stále nie sú tieto materiály používané v širšom rozsahu z dôvodov technológie a ekonómie výroby. Najmä vzhľadom na túto ekonomickú náročnosť je snaha vyrábať tieto sklené kryštalické materiály z vysokopečnej strusky a z popolčeka.