

## MOŽNOSTI MODERNÍCH KOMPOZITŮ — 1. část

RICHARD A. BAREŠ (Ústav teoretické a aplikované mechaniky, ČSAV Praha)

(Redakci došlo: 21. 1. 1985; lektor: prof. RNDr. Karel Veselý, DrSc.)

*Rozvoj a uplatnění kompozitů v praxi v poslední době rychle postupuje. Jsou uvedeny některé nové poznatky o složkách moderních vláknových a částicových kompozitů, zejména o nových druzích vysokohodnotných vláken a tkanin. Příklady některých nových aplikací špičkových i masových kompozitů naznačují další trendy vývoje v materiálovém inženýrství i ve všech průmyslových odvětvích a jejich užití ve vláknových kompozitech s polymerním, případně jiným pojivem. Příklady některých špičkových konstrukcí a projektů, jejichž realizaci moderní kompozity umožňují. Text byl upraven podle přednášky na semináři Čs. společnosti pro mechaniku ČSAV, který se konal v Praze v r. 1984.*

## Úvod

Rozvoj kompozitních materiálů v posledních letech postupuje obrovským tempem. Současně pronikají kompozity do dalších a dalších odvětví průmyslu, kde poskytují a umožňují inovační proces bez nich neuskutečnitelný. Tak se naplňuje předpověď, že stojíme na prahu nového věku — z materiálového hlediska — na prahu věku kompozitního, v němž se jen zřídka setkáme s jednotlivým homogenním materiálem. Energetická výhodnost kompozitů a výrobků z nich je hlavním důvodem tohoto rozvoje. Druhým důvodem je, že tradiční materiály již nemohou splnit řadu potřeb rozvíjející se techniky a technologií. Tradiční materiály se v mnoha případech stávají omezujícím faktorem dalšího technologického pokroku. Uvedme několik takových příkladů: bez materiálového pokroku nelze řešit účinnější způsoby spalování paliv; bez nich nelze ekonomicky využít jadernou energii; bez nich nelze pokračovat v dobývání kosmu; bez nich nelze zajistit potřebnou elektronizaci a robotizaci průmyslu; bez nich nelze dlouhodobě řešit problémy nedostatku surovin a paliv na Zemi a ekologické problémy.

Jsme svědky toho, že moderní technologie předhánají úroveň teoretických poznatků o kompozitech, že se doposud nepodařilo vybudovat jednotnou teorii, schopnou předvídat chování kompozitů za dlouhodobého působení vnějších vlivů (ať mechanických nebo fyzikálně chemických), a že větší na úspěšných aplikacích je výsledkem především rozsáhlé zkušenosti a vynikající intuice vědců a konstruktérů, kdy hlavním kritériem není hypotéza a její potvrzení, ale cesta charakterizovaná cyklem pokus—neúspěch—pokus.

Skutečnému porozumění tak široké třídy materiálů však musí předcházet její systematické třídění, nalezení a definování ohraničených domén, ve kterých převažují jisté parametry a platí proto jisté zákonitosti, odrážející především hledisko vnitřní energetické bilance. Takovým základním rozříděním kompozitů může být hledisko převažujících druhů vazeb a interakcí, poskytujících materiálu jeho potenciální energii. Podle toho lze kompozity

rozčlenit do tří základních typů (viz PaK, č. 4, 1985).

Pokud je dispergovaná fáze v pojivu rozptýlená, tedy u kompozitů I. typu převažují vazby chemické (příp. fyzikální) v pojivu. Od okamžiku, kdy se dispergovaná fáze dostává do navzájem nejbližší možné vzdálenosti a pojiva ubývá, tedy u kompozitů II. typu, jsou rozhodující vazby fyzikální a chemicko-fyzikální mezi dispergovanými částicemi, pojivem a přítomnou tekutou uzavřenou fází. U kompozitů III. typu mají prioritní důležitost fyzikálně chemické vlivy zejména v důsledku komunikace systému s vnějším prostředím spojitou porovitostí.

Částečným nebo úplným nahrazením tekuté fáze tuhou fází v systémech III. typu vzniknou systémy hybridní — II—III nebo I—III, v nichž spolupráce dvou nebo více nezávislých struktur (proto též název vícestrukturální systémy) přináší výslednému systému nové vynikající vlastnosti. Jde vlastně o jakýsi kompozit na druhou; spojení struktur (kompozitu s homogenní fází nebo kompozitu s kompozitem) přináší další vlastnosti, žádnou strukturou samostatně nedosažitelné. Proto jsou materiály tohoto druhu tak úspěšné a stojí na samé špičce toho, co dosud bylo v tomto oboru dosaženo.

Podívejme se dále na některé nové poznatky o složkách — a na některé aplikace a kvalitativní možnosti — moderních, zejména vláknových kompozitů, aniž se budeme hlouběji zabývat jejich stavbou, výrobou a uživatelskými technologiemi, mechanismy jejich deformace a porušování nebo různými teoriemi.

## Složky vláknových kompozitů

Důležitou součástí těchto kompozitů jsou vlákna. Zatímni omezení, daná především cenou, rychle ustupují. Bylo prokázáno, že cena vláken klesá s objemem produkce (stejně jako u jiných materiálů).

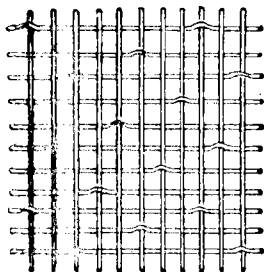
Neobyčejná teplotní stabilita bórnitridových vláken (bez růstu krystalů nebo fázových změn až do 2500 °C na rozdíl od většiny keramických vláken, u nichž dochází k rekrytalizaci při 700—1000 °C) vedla k vývoji tovární výroby těchto vláken u fy Carborundum Company (USA). Oxidační odolnost

mají do 855 °C; oxidace však vede k vytvoření glazury kysličníku boritého, která vytvoří ochranu proti další oxidaci až do 1300 °C. Vlákná mají asi dvojnásobnou tepelnou vodivost proti nerezové oceli (28,8 W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> při 300 °C, 26,7 W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> při 1000 °C), měrný vnitřní odpor 10<sup>12</sup> Ω · m při 25 °C, 10<sup>7</sup> Ω · m při 1000 °C. Průměrná dosahovaná pevnost 1400 MPa, modul pružnosti 210 až 246 GPa. Vyrábějí se 900vláknové svazky s průměrem vláken 3–4 μm. Jejich cena je asi 300 dolarů/kg.

Uhlíková vlákna s vysokou pevností a modulem pružnosti se dosud vyráběla převážně grafitizací vláken z PAN a viskóznové celulózy. U nejmodernějších vláken z PAN se dosahuje modulu pružnosti až 422 GPa.

Japonská firma Kureka Chemical Industry (největší výrobce C vláken na světě) vyvinula výrobu uhlíkových vláken ze smol a dehtů s výbornými vlastnostmi, které lze v širokých mezích měnit podle volby suroviny a výrobního procesu. Cena těchto vláken již poklesla pod 5000 \$/t (při roční produkci tisíců tun) a vlákna jsou proto využitelná i pro vyztužování termoplastů (20–40 hmot. %) (např. polytetrafluóretylén, polysulfon, polyester, polyvinylidénfluorid, polykarbonát, polyoxymetylé, polyamid, polyfenylénsulfid, fenolické pryskyřice atd.), nejnověji používaných i v letectví místo již tradičních epoxidů (např. Boeing 737).

Velký pokrok v kvalitě těchto vláken zaznamenal také největší americký výrobce Union Carbide. Tato vlákna dosahují pevnosti v tahu 2,75 GPa, modulu pružnosti 380–688 GPa a připravuje se výroba vlákna s modulem pružnosti 827 GPa. Tato nová vlákna mají také podstatně vyšší pevnost v krutu, konkrétně 0,9696 GPa. Vyrábějí se v průměrech 1000, 2000, 4000 a připravuje se 8000 vláken. Protože toto vlákno není třeba při výrobě napínat, lze vyrábět přímo tkaniny (např. s označením VCB-20, VCB-45, VCC-20, VCC-45, vesměs v šířce 106 cm) (obr. 1).



Obr. 1 — Uhlíková tkanina

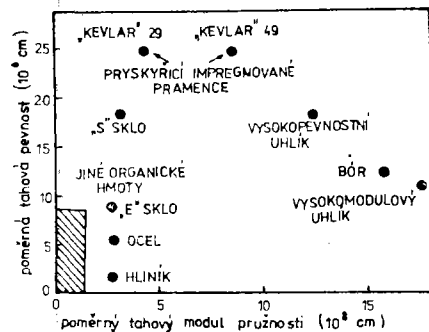
Jinou novou levnou výztuž kompozitů poskytují whiskery (mikrovlákna) karbidu křemíku, vyráběná z rýžových slupek s výhodným poměrem C a Si, podle amerického patentu J. B. Cutlera. Ohřevem slupek bez přístupu vzduchu při 800 °C se odpaří organické složky a voda a zbude směs C-Si (s obsahem C ~ 38–44 %). Během tepelné konverze při teplotě nad 1500 °C v inertní nebo redukční atmosféře rostou z plynné fáze submikronové, téměř monokrystalové whiskery SiC a současně částice SiC v pórech slupek. Částice a vlákna se pak separují mokřím procesem. Charakteristiky těchto whiskerů jsou: Ø 0,5–0,7 μm, délka 40–60 μm,

L/D ~ 75, měrný povrch 5 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, hustota 3,2 g · cm<sup>-3</sup>.

Další moderní a levná vlákna se vyrábějí z čediče v USA s vlastnostmi stejnými nebo převyšujícími vlastnosti skleněných vláken. Teplota tažení je 1250 °C–1370 °C, průměr vláken 5 až 25 μm, bez krystalických inkluzí, takže pevnost v tahu je asi 3,5 GPa (podobně jako vlákna z E-skla), modul pružnosti 78–90 GPa (podle suroviny, tedy více než E-skló).

S použitím silanových adhezních činidel mohou být tato vlákna použita k vyztužování polymerů. Obdobná vlákna byla v současné době vyvinuta i v ČSSR.

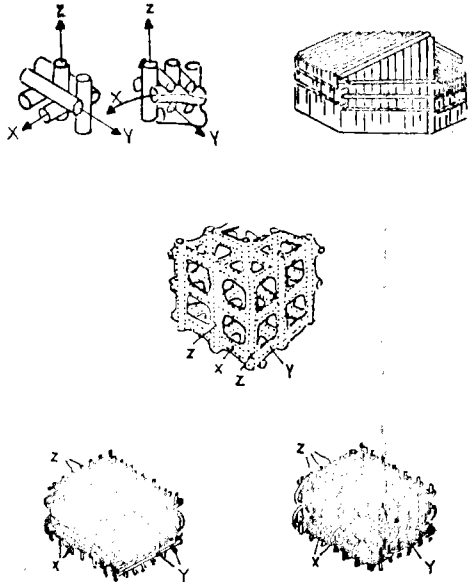
Další surovinou k výrobě vláken jsou organohliníkové sloučeniny, jako trialkylaluminium nebo trialkoxyaluminium, které se polymerují přidáním vody. Výsledný polymer polyaluminoxan se rozpustí v organickém rozpouštědle spolu se složkou obsahující křemík (jako alkylsilikát) k přípravě viskózní směsi. Vlákná se pak vyrábějí běžnou technologií pro organická vlákna (tj. suché zvláknování). Tato primární vlákna se pak vypalují při teplotě nad 1250 K; jsou čistě organická s obsahem např. 85 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 15 % SiO<sub>2</sub>. Poměr složek lze měnit k získání různých vlastností podle speciálních požadavků. Vlákná jsou spojitá, s pevností 1,8 až 2,6 GPa, modulem pružnosti 210–250 GPa, dobrou adhezí k pryskyřicím, jsou bezbarvá a transparentní, elektricky nevodivá, tepelně stabilní, nedegradují roztaženými kovy, chemicky odolná, s hustotou 3,2 g · cm<sup>-3</sup>, Ø 17 μm, 380 vláken ve svazku.



Obr. 2 — poměrná pevnost v tahu a poměrný tahový modul pružnosti vyztužených vláken

Při výčtu moderních vláken nelze ovšem opomenout vlákna Kevlar, patřící do skupiny aromatických polyamidů. Poměrné vlastnosti Kevlaru ve srovnání s jinými vlákny a ostatními materiály uvádí obr. 2. Užití Kevlaru přináší další velké úspory hmotnosti (kromě výjimečné odolnosti proti únavovému namáhání). Např. náhrada ocelové výztuže pneumatik Kevlarem uspoří 18 % hmotnosti pneumatiky. Různá těsnění (místo azbestu) mají vyšší životnost, termoplasty vyztužené Kevlarem lze výhodně použít místo ocelových hnacích řetězů v motorech k snížení hlučnosti (např. u BMW). Výrazné úspory se dosáhne užitím aramidových vláken pro konstrukční prvky. Nenahraditelné využití poskytují při výrobě neprůstřílných vest a obleků, přileh a pracovních rukavic. Uplatňují se pro lana (1/20 hmotnosti proti ocelovým), motorové skříně raket, části letadel, helikoptér, jízdní kola, průmyslové stroje v agresivním prostředí atd.

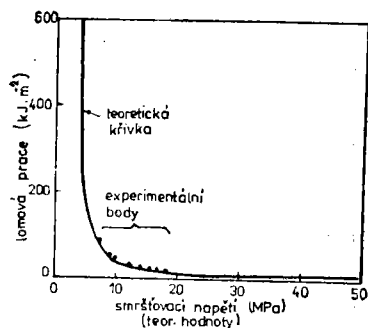
Pro výrobu kompozitů s polymerním pojivem začala firma Prodesco (USA) vyrábět tažné hybridní textilie z vláken, jež splňují žádané požadavky při minimální ceně (např. 75 % C vláken a 25 % vláken Kevlar), v jakémkoliv tvaru (plošném, válcovém atd.). Rada dalších výrobců dnes vyvíjí a vyrábí uhlíkové nebo hybridní tkaniny rovinné a prostorové (na trhu je asi 90 druhů), které umožňují jednak větší produktivitu výroby laminátu, jednak vylučují největší problém — delaminaci (zejména u tlačných prvků) a omezují výskyt vad (obr. 3).



Obr. 3 — Některé druhy třídimenzionálních výtuzí

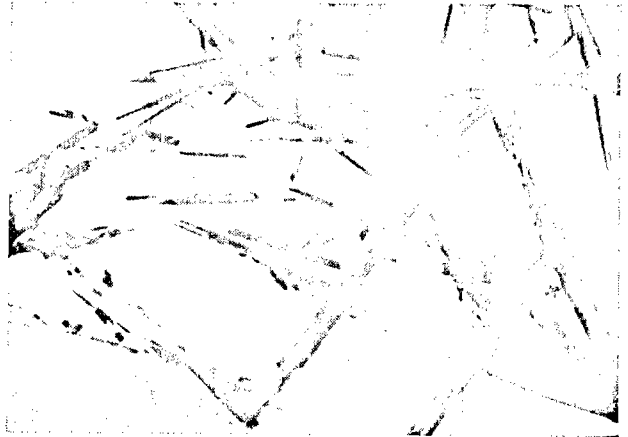
Usilovně se rovněž vyvíjejí nové pryskyřice a polymery; např. vysoce odolný nenasycený polyester s malým množstvím kyseliny adipové, rozpuštěný v dialyftlalatovém monomeru namísto ve styrenu, je zcela inertní k vodě (i horké) a umožňuje dosáhnout v kompozitu s uhlíkovými vlákny (62 obj. %) pevnosti v tahu 1531 MPa, modulu pružnosti 140 GPa, protažení při přetržení 1,1 % (tj. zhruba stejné hodnoty jako s epoxidem za normálních teplot, ale výrazně lepší při vyšších teplotách).

Neočekávané možnosti zlepšení vlastností kompozitů skýtá nedávno objevený poznatek o závislosti houževnatosti kompozitu na smrštění pojiva. Se snížením napětí od smrštění pod 10 MPa u kompozitu C/EP roste např. houževnatost mnohonásobně (obr. 4).



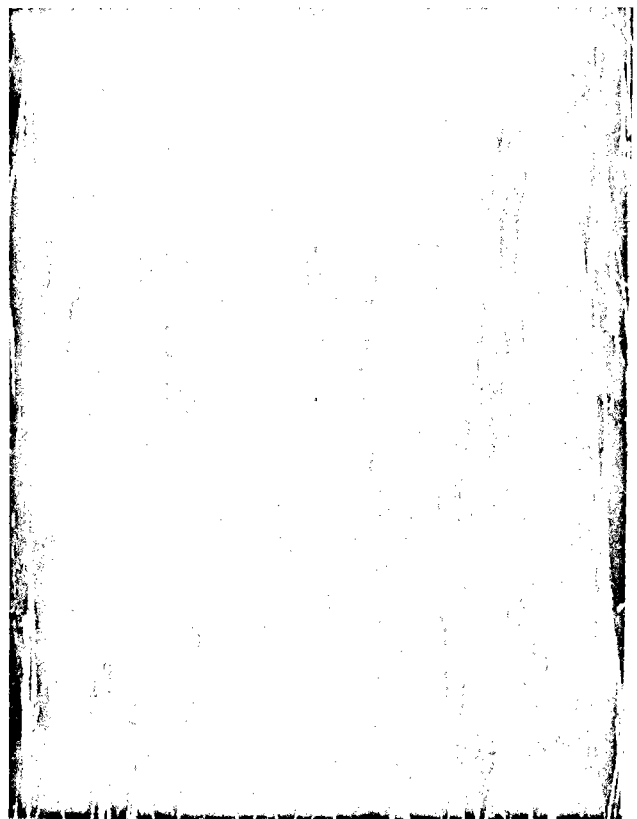
Obr. 4 — Účinek změny smršťovacího napětí pojiva

V oblasti plněných termoplastů, např. PVC, umožňují značný pokrok nové druhy plniv ve tvaru jehliček, jako některé hydratované křemičitany vápenaté (Xonolite  $6 CaO \cdot 6 SiO_2 \cdot 11 H_2O$ , ellestadite  $CaO \cdot SiO_2 \cdot CaSO_4$ ). Plnivo má charakter bílého prášku; zvyšuje modul pružnosti, tepelnou odolnost, má vyztužující účinek, retarduje únik chlórovodíku a kouře, působí jako teplotní a povětrnostní stabilizátor, jako síťovací činidlo atd. Délka krystalů je 5–10  $\mu m$ , tvarový poměr 20–30, měrný povrch 30–70  $m^2 \cdot g^{-1}$  (obr. 5).



Obr. 5 — Mikrofotografie xonolitových krystalů

Pro vyztužování cementových výrobků se úspěšně prosazují fibrilované polypropylénové fólie namísto azbestu; kromě toho, že nahrazují azbest, výrazně zvyšují jejich rázovou houževnatost (obr. 6).



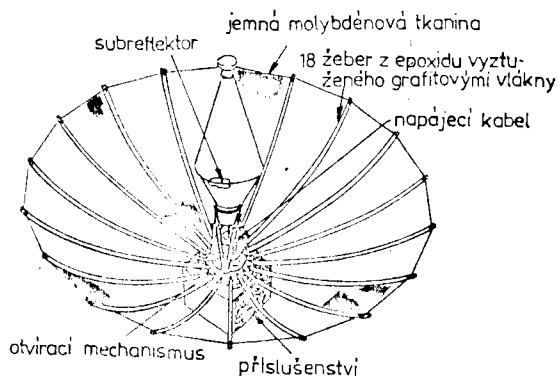
Obr. 6 — Spojitá fibrilovaná polypropylénová síť

## Vláknové kompozity

Vyvíjejí se nové typy kompozitů pro speciální určení, např. rozměrově a tepelně stabilní pro optická zrcadla, holografická zrcadla atd. Jedním takovým příkladem je skleněné pojivo z bórsilikátového skla, vyztužené uhlíkovými vlákny (např. vlákna *Hercules HMS* s modulem pružnosti 350 GPa ve skle *Pyrex 7740* s modulem 63 GPa). Využívá se anizotropních vlastností uhlíkového vlákna. Vyrábí se dvoustupňově, nejdříve ve tvaru pásků tak, že uhlíková vlákna procházejí nosnou kapalinou, obsahující jemný skleněný prášek. Segmenty se pak skládají a spojují lisováním za horka. Součinitel teplotní roztažnosti jednosměrného kompozitu je 0,51 až  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , pro 25 °C až 125 °C podle orientace k vláknům, pevnost v ohybu 620 MPa při 22 °C, 937 MPa při 123 °C, lomová houževnatost daná faktorem intenzity napětí  $20,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-1}$  (22 °C),  $39,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-1}$  (123 °C), modul pružnosti 70 až 180 GPa.

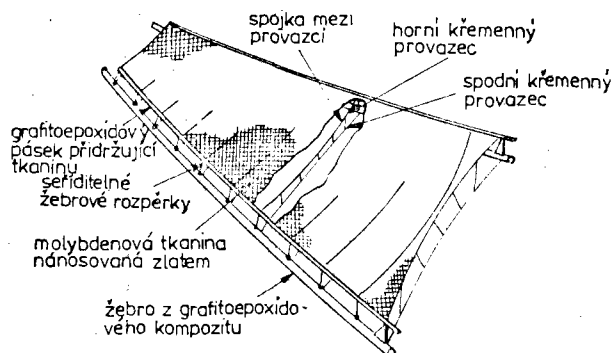
Pro orbitální teleskopy je nezbytné, aby celková chyba byla menší než 1/10 vlnové délky infračerveného světla za všech extrémních podmínek (kryogenní teplota na orbitu atd.). Namáhání musí být pod tzv. pevností mikrotečení, tj. napětí, které vyvolá trvale poměrnou deformaci materiálu  $10^{-6}$ . Systém musí být také velmi tuhý, aby se minimalizoval pohyb optiky změnou gravitace mezi Zemí a orbitem, dále dynamickými vlivy při manévrování, akustickými účinky při startu a zrychlení přesahujícími 10 g, a musí být netečný ke změnám teploty, které kolísají vlivem oslunění od 70 K do 185 K. Požadavky splnil pouze epoxidový kompozit s vysokomodulovou grafitovou tkaninou. Při tloušťce jedné vrstvy 0,0125 mm měl kompozit z 8 vrstev tyto vlastnosti: modul 98 GPa při 27 °C až 104 GPa při -160 °C, pevnost v ohybu 295 MPa při 27 °C až 276 MPa při -160 °C, pevnost v tahu 197 MPa při 27 °C až 148 MPa při -160 °C, dokonalou tepelnou odolnost (bez rozměrových změn) od 150 K do 350 K.

Pro deštníkové anténní reflektory průměru 4,8 m typu *Harris* (obr. 7, 8), jež jsou součástí orbitálního systému pro monitorování těles v prostoru, byl využit uhlíkový epoxidový (C/EP) kompozit pro nosná žebra spojená výztuhami z vláken z taveného křemene (99,0 % Si, 1000 vláken  $\varnothing 8,5 \mu\text{m}$ ) a potažená molybdenovým pozlaceným pletivem. Pro budoucno se k dalšímu snížení hmotnosti počítá s nahrazením C/EP kompozitu kompozitem kovovým s hořčíkovým pojivem: tím se odstraní i některé



Obr. 7 — Vesmírná rozkládací anténa typu Harris

nevýhody C/EP kompozitu, jeho citlivost k vlhkosti a vzniku mikroporuch při změnách teploty vlivem velkých rozdílů součinitelů teplotní roztažnosti C a EP. Jiná 10 m anténa systému *Lockheed*, užitá na satelitu *ATS-6*, má žebra ze 4 vrstev 0,12 mm. C/EP. Voštinová konstrukce potažená pláštěm C/EP byla použita pro anténu o průměru 3,8 m sondy *Voyager*, vyslané v roce 1977 k Jupiteru a Saturnu. Podobná radarová anténa 5–13 m má být užitá pro studium Venuše.



Obr. 8 — Detail antény typu Harris  
Žebro z grafitového epoxidového kompozitu a křemenné provazce vytvářejí velmi lehkou a tuhou konstrukci, na které je uložena odrazová pletená tkanina. Křemenné provazce slouží též k přesnému vytvarování parabolické plochy

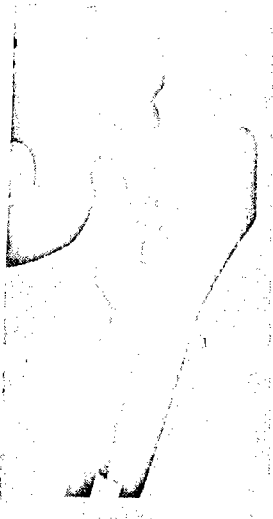
Plánuje se vypuštění velkých deštníkových radioastronomických antén s průměrem přes 10 m a s vysokou přesností (pro submilimetrovou radioastronomii při práci na 300 GHz), jejichž konstrukce má být opět převážně z kompozitu C/EP. Výhledově se počítá se systémy až s průměrem 60 m v roce 1990, 200 m v roce 1995 a 300 m v roce 2010. Zajímavý je vesmírný projekt nazvaný *Heligyro Solar Sail*. Vesmírné těleso je uprostřed vrtulového systému. Každá ze 12 vrtulí je 8 m široká a 7500 m dlouhá. Solární fotony otáčejí vrtulí a umožňují pohyb např. k setkání s kometou nebo k cestě na Mars a zpět s odebranými vzorky. Předpokládá se použití ultratenkých fólií (asi 2  $\mu\text{m}$ ) a ultratenké kompozitní konstrukce odolávající extrémním teplotám. Stejně zajímavé jsou úvahy o budoucím využití sluneční energie z vesmíru pro zabezpečení energetických potřeb lidstva: předpokládá se, že moderní kompozity umožní postavít ohromné sluneční zrcadlo na orbitu (velikost řádu 1 km), usměrňující sluneční záření do energetického konverzního systému na Zemi.

Pro úplnost je možno uvést ještě novou skupinu kompozitů velmi odolných proti vysokým teplotám, např. pro tryskové motory, diskové brzdy letadel, ale také bionáhrady, kterými jsou kompozity ze sklovitého uhlíku vyztuženého C vlákny. Umožňují vytváření např. kyčelních náhrad (obr. 9) mechanicky i biologicky kompatibilních, přičemž do pórů kompaktního uhlíku rychle vrůstá kostní tkáň (obr. 10). Modul pružnosti tohoto systému je pod 75 GPa (kovové ~ 220 GPa, kost ~ 15 GPa), při pevnosti v tahu 350 MPa a vysoké únavové odolnosti bez ztráty mechanických vlastností po  $10^6$ – $10^7$  ohybových cyklů namáhání pod 80 % pevnosti, zabraňují poruchám funkce náhrady, jež se často vyskytují při použití tužší orelí (obr. 11).

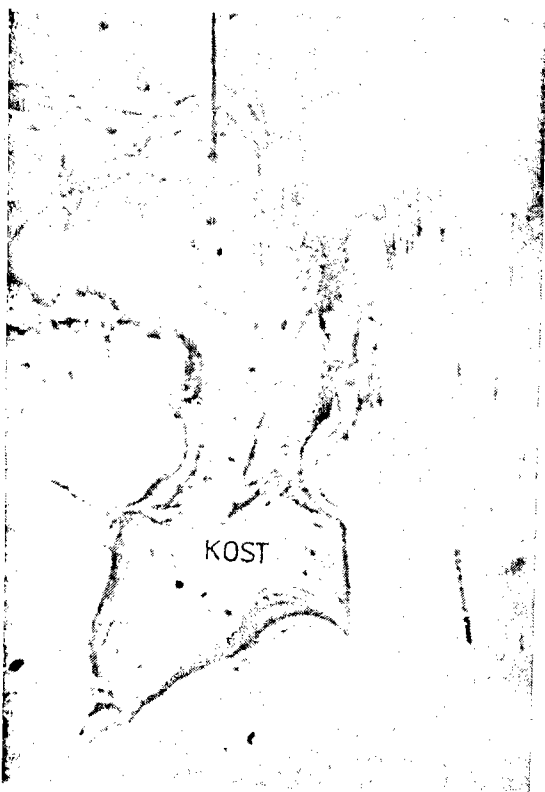
K úpravě povrchu třecích částí uvedeného typu kompozitu se osvědčil karbid křemíku (depozice par). Vynikající odolnosti tohoto kompozitu proti oxidaci za vysokých teplot (do 1500 °C) při zachování jeho houževnatosti se dosáhne impregnací karbidem titanu nebo karbidem křemí-

ku, který se hodí např. na prvou stěnu v jaderných reaktorech také vzhledem k minimální absorpci záření.

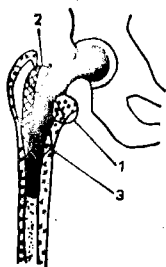
Rovněž vlastnosti kovových kompozitů se stále zlepšují; největší pozornost se soustřeďuje na úpravu vláken různými nánosy, aby se zabránilo škodlivé reakci na styku s pojivem; např. na wolframová vlákna  $\varnothing$  500  $\mu\text{m}$  v niklo-



Obr. 9 — Kýčelní náhrada z kompozitu typu uhlík—uhlík

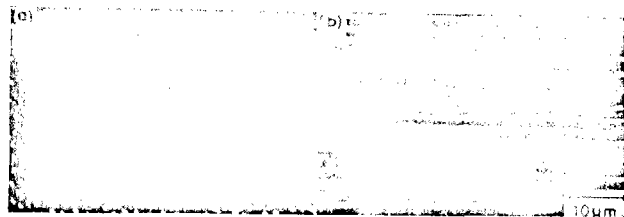


Obr. 10 — Vrůst kosti do kompozitu typu uhlík—uhlík

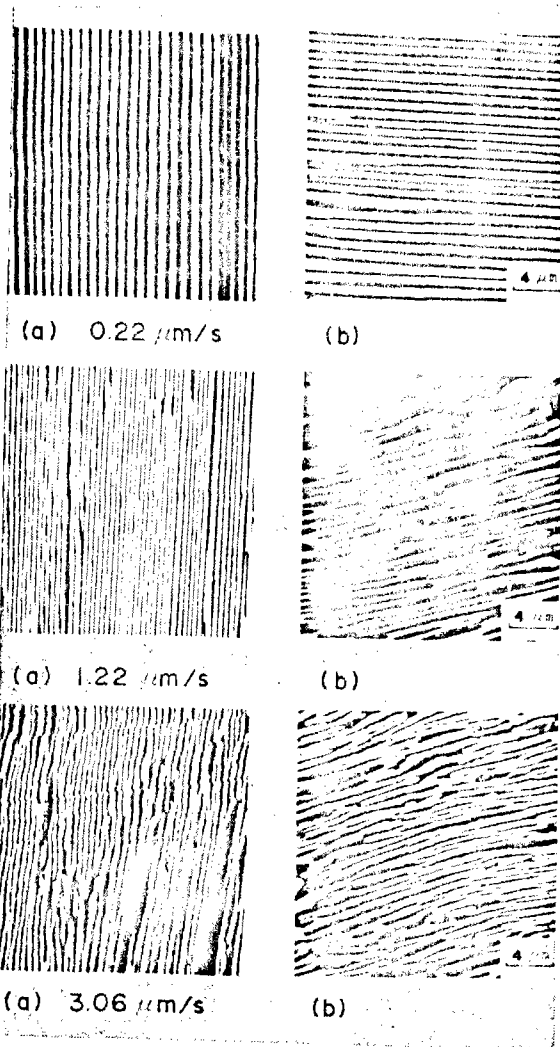


Obr. 11 — Nepříznivé působení kýčelní náhrady při nadměrném rozdílu modulů pružnosti náhrady a kosti  
1 — přetížení: kost odumírá; 2 — nedostatečné zatížení: kost měkne; 3 — mechanické porušení endoprotézy

vém pojivu se nanášejí depozice par vrstvy 1–4  $\mu\text{m}$  např.  $\text{ZrC}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$  k vytvoření difúzní bariéry. Jsou vyvíjeny další eutektické kompozity, např.  $\text{Al-Al}_3\text{Ni}$  (obr. 12),  $\text{Cu-In}$  (obr. 13),  $\text{SnSe-SnSe}_2$ , s vlastnostmi nedegenerujícího polovodiče. Velmi perspektivní materiál vyvinula společnost *Sumitomo Chemical Company*: vlákna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve tvaru ultrajemných krystalitů v hliníkovém pojivu. Kompozit s hliníkem má pevnost v tahu 600 až 900 MPa, modul pružnosti 110–150 GPa, v rozmezí teplot 0 až 500 °C. Rychle se vyvíjejí výrobní technologie kompozitů hliník —  $\text{SiC}$  a  $\text{B}$  vlákna se zaměřením na zrychlení výroby, zkvalitnění výrobků a zvýšení užitných parametrů.



Obr. 12 — Mikrostruktura eutektického kompozitu  $\text{Al-Al}_3\text{Ni}$   
a — příčný řez; b — podélný řez



Obr. 13 — Usměrněná struktura eutektického kompozitu  $\text{Cu-In}$ , ochlazovaného různou rychlostí  
a — podélný řez; b — příčný řez

Ačkoliv poslední příklady přímo nesoúvisí s aplikacemi plastů ev. pryže, dávají přehled o jednom ze směrů, kterým se vývoj moderních kompozitů ubírá.