

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OPTIMALIZACE ROZHRANÍ VLÁKNO MATRICE
U KOMPOZITŮ S KERAMICKOU MATRICÍ
OPTIMISATION OF FIBRE-MATRIX INTERFACE IN CERAMIC MATRIX COMPOSITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MARTINA HALASOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. ZDENĚK CHLUP, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0469/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Martina Halasová	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Zdeněk Chlup, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Pavel Šiler, Ph.D.	

Název diplomové práce:

Optimalizace rozhraní vlákno matrice u kompozitů s keramickou maticí

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je charakterizovat chování kompozitu a jeho složek a tím přispět k optimalizaci vyvíjeného kompozitního materiálu tak, aby byl použitelný pro extrémně namáhané vysokoteplotní aplikace.

Termín odevzdání diplomové práce: 20.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Martina Halasová
Student(ka)

Ing. Zdeněk Chlup, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá studiem chování vláknových kompozitů s keramickou maticí. Jedná se o pyrolyzované polysiloxanové matrice vyztužené keramickými vlákny Nextel 720. Hlavním cílem této práce je optimalizace rozhraní vlákno-matrice pomocí volby vhodného prekurzoru matrice, a to s ohledem na teplotní stabilitu a dostatečnou pevnost při přijatelné úrovni houževnatosti. Vzorky matric byly dlouhodobě vystaveny teplotám 1100–1500 °C. U těchto vzorků byly poté měřeny jejich mechanické vlastnosti jako je tvrdost a indentační modul pružnosti. Vybrané matrice byly použity k výrobě vláknového kompozitu, kde byla mimo modul pružnosti studována i lomová houževnatost za pokojové i zvýšených teplot. V diskuzi jsou rozebrány změny mechanických vlastností vzhledem k předpokládaným chemickým procesům, ke kterým došlo během tepelné expozice vzorků matric. Následně jsou rozebrány příčiny lomového chování kompozitních materiálů. V závěru jsou shrnuty získané poznatky a naznačeny možnosti dalšího vývoje.

Abstract

This thesis is concerned to the study of behaviour of fibre composites with ceramics matrix. The composite consists of pyrolysed polysiloxane matrix reinforced by ceramic fibre Nextel 720. Main aim of this work is optimisation of fibre matrix interface through the selection of suitable precursor of the matrix with respect to temperature stability, sufficient strength and reasonable fracture toughness. Samples of matrices were exposed to the long term heat treatment in the range 1100–1500 °C. The mechanical properties as hardness and indentation elastic modulus were determined after heat treatment. Selected precursors of matrices were used for composite fabrication. Elastic modulus and fracture toughness at room and elevated temperatures were studied. Discussion is dedicated to the description of changes in mechanical properties with respect to chemical processes taking place during high temperature exposition. Further, reasons of fracture behaviour of composite materials are discussed, and finally, gained knowledge and outlined possibilities of subsequent development are summarised.

Klíčová slova

Pyrolýza, polysiloxanová pryskyřice, keramická vlákna, modul pružnosti, Vickersova tvrdost, lomová houževnatost

Keywords

Pyrolysis, polysiloxane resin, ceramic fibre, elastic modulus, Vickers hardness, fracture toughness

HALASOVÁ, M. *Optimalizace rozhraní vlákno matrice u kompozitů s keramickou maticí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 92 s. Vedoucí Ing. Zdeněk Chlup, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a že jsem správně a úplně citovala všechny použité literární zdroje. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

Bc. Martina Halasová

Poděkování

V první řadě bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce Ing. Zdeňku Chlupovi, Ph.D. za jeho pomoc a ochotu při řešení této práce. Dále děkuji Skupině křehkého lomu na ÚFM AV ČR v Brně za poskytnutí zázemí a přístrojového vybavení, ÚSMH AV ČR za přípravu vzorků a projektu číslo GA106/09/1101 za finanční podporu výzkumu. Poděkování patří i mé rodině za podporu během celého studia.

Bc. Martina Halasová

Obsah

1	Úvod	7
2	Teoretická část	9
2.1	Kompozitní materiály s keramickou maticí	10
2.2	Vláknové keramické kompozity	14
2.2.1	Typy a vlastnosti vláknových výztuží	15
2.2.2	Typy a příprava keramických matic	16
2.2.3	Příprava kompozitů	16
2.2.4	Vláknové kompozity z polymerních prekurzorů	20
2.3	Hodnocení vlastností kompozitů a jejich složek	21
2.3.1	Vlastnosti vláken	21
2.3.2	Vlastnosti matrice	22
2.3.3	Vlastnosti kompozitu	26
2.3.4	Vlastnosti rozhraní vlákno-matrice	30
3	Cíle práce	35
4	Experimentální část	37
4.1	Materiál	37
4.1.1	Matrice	37
4.1.2	Kompozity	39
4.2	Návrh experimentu	39
4.2.1	Příprava vzorků	39
4.2.2	Dělení	42
4.2.3	Zalévání	43
4.2.4	Broušení	43
4.2.5	Leštění	43
4.3	Pozorování	44
4.3.1	Světelná mikroskopie	44
4.3.2	Konfokální mikroskopie	44
4.3.3	Elektronová mikroskopie	45
4.4	Charakterizace	45
4.4.1	Hustota	45
4.4.2	Elastické vlastnosti	46
4.4.3	Tvrдость – Instrumentovaná tvrдость	47
4.4.4	Lomová houževnatost	47
5	Výsledky	49
5.1	Matrice	49
5.1.1	Mikrostruktura	49
5.1.2	Tvrдость	51
5.1.3	Indentační modul pružnosti	58
5.1.4	Analýza vpichů	63

OBSAH

5.2	Kompozity	65
5.2.1	Mikrostruktura	65
5.2.2	Hustota	67
5.2.3	Elastické vlastnosti	68
5.2.4	Lomová houževnatost	69
5.2.5	Fraktografie	69
6	Diskuze	73
6.1	Matrice	73
6.1.1	Mikrostruktura	73
6.1.2	Tvrdomost	73
6.1.3	Indentační modul pružnosti	74
6.1.4	Analýza vpichů	75
6.2	Kompozity	75
6.2.1	Mikrostruktura	75
6.2.2	Hustota	76
6.2.3	Elastické vlastnosti	76
6.2.4	Lomová houževnatost	77
6.2.5	Fraktografie	77
7	Závěr	79
8	Seznam použitých zkratk a symbolů	85
A	Příloha	87
A.1	Tabulky	87
A.2	Naměřené hodnoty	89

Seznam obrázků

1.1	Synergické chování složek kompozitu	7
1.2	Typy výztuží	8
2.1	Řezné nástroje	11
2.2	Filtrovací zařízení	11
2.3	Schéma hybridního kompozitu	13
2.4	Navíjení vláken impregnovaných v roztoku solu	18
2.5	Vakuová impregnace solu s následnou gelací a pyrolýzou	19
2.6	Namáčení vláken do kompozitní matrice	19
2.7	Závislost tahové pevnosti a vývoje velikosti zrn u vybraných typů vláken Nextel v závislosti na teplotě	23
2.8	Hroty pro indentační zkoušku	24
2.9	Vickersův test	24
2.10	Vpich diamantovým hrotem do matrice	25
2.11	Závislost napětí na deformaci	27
2.12	Ohybový test	28
2.13	SEVNB – schéma vrubu	29
2.14	CNB – schéma vrubu	30
2.15	Zhouževnařující mechanismy	31
2.16	Mechanismus pull-out (SEM)	32
2.17	Zhouževnatění pomocí fázové transformace	33
4.1	Chemické vzorce alkoxyasilanů	37
4.2	Teplotní profil pyrolýzy polysiloxanových matric	38
4.3	SiOC – polysiloxanová pryskyřice po pyrolýze	39
4.4	Vyrobené kompozitní trámečky	39
4.5	Celkové schéma experimentu	40
4.6	Schéma uspořádání vzorků v zalévací epoxidové pryskyřici	41
4.7	Ukázka trámečku opatřeného vruby	42
4.8	Zalité vzorky po vyjmutí z formy – pohled shora	43
4.9	Povrch pryskyřice po vyleštění suspenzí 1 μm	44
4.10	Konfokální mikroskopie	45
4.11	Analytické váhy se soupravou pro měření hustoty, schéma soupravy	46
4.12	Schéma umístění podpěr a snímače	46
4.13	Zwick Z2.5 s tvrdoměrnou hlavou ZHU0.2, zatěžovací křivky	47
4.14	Lomová plocha s chevronovým vrubem, závislost síly na průhybu	48
4.15	Zwick Roell Z050	48
5.1	Vývoj mikrostruktury vzorku č. 24 v závislosti na teplotě expozice	50
5.2	Vpich pro vzorek č. 24	63
5.3	Vpich pro vzorek č. 27	64
5.4	Vpich pro vzorek č. 28	64
5.5	Vpich pro vzorek č. 29	64
5.6	Vpich pro vzorek č. 30	65
5.7	Příčný řez kompozitem s matricí T3D1 s vyšším obsahem vláken	66

SEZNAM OBRÁZKŮ

5.8	Detail vyleštěného povrchu kompozitu s matricí T3D1 s vyšším obsahem vláken	66
5.9	Příčný řez kompozitem s matricí T3D1 s nižším obsahem vláken	66
5.10	Příčný řez kompozity s matricí T4D1 s viditelnou pórovitostí a nehomogenním rozložením výztuže	67
5.11	Detail vyleštěného povrchu kompozitu T4D1	67
5.12	Ukázka typické lomové plochy první sady kompozitů s matricí T3D1	70
5.13	Ukázka typické lomové plochy druhé sady kompozitů s matricí T3D1	70
5.14	Ukázka typické lomové plochy kompozitu s matricí T4D1	71
5.15	Charakteristický lomový reliéf v místě vzniku trhliny	71

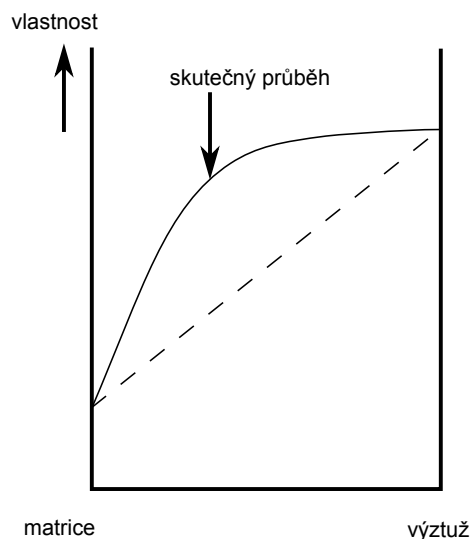
Seznam grafů

5.1	Analýza matrice č. 24 pomocí RTG	50
5.2	Srovnání HV 0.2 získané na Zwick Z2.5 a z měření vpichů pro vzorek č. 24.	51
5.3	Srovnání HV 0.2 získané na Zwick Z2.5 a z měření vpichů pro vzorek č. 27.	52
5.4	Srovnání HV 0.2 získané na Zwick Z2.5 a z měření vpichů pro vzorek č. 28.	52
5.5	Srovnání HV 0.2 získané na Zwick Z2.5 a z měření vpichů pro vzorek č. 29.	53
5.6	Srovnání HV 0.2 získané na Zwick Z2.5 a z měření vpichů pro vzorek č. 30.	53
5.7	Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 20	54
5.8	Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 22	54
5.9	Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 23	55
5.10	Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 24	55
5.11	Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 25	56
5.12	Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 27	56
5.13	Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 28	57
5.14	Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 29	57
5.15	Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 30	58
5.16	Závislost E_{IT} u vzorku matrice č. 20	59
5.17	Závislost E_{IT} u vzorku matrice č. 22	59
5.18	Závislost E_{IT} u vzorku matrice č. 23	60
5.19	Závislost E_{IT} u vzorku matrice č. 24	60
5.20	Závislost E_{IT} u vzorku matrice č. 25	61
5.21	Závislost E_{IT} u vzorku matrice č. 27	61
5.22	Závislost E_{IT} u vzorku matrice č. 28	62
5.23	Závislost E_{IT} u vzorku matrice č. 29	62
5.24	Závislost E_{IT} u vzorku matrice č. 30	63
5.25	Hustota jednotlivých typů kompozitů	68
5.26	Hustota jednotlivých typů kompozitů	68
5.27	Lomová houževnatost kompozitů	69
6.1	Závislost modulu pružnosti E na hustotě vybraných kompozitů	76

1. Úvod

Pojmem kompozitní materiály (zkráceně kompozity) označujeme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází. Liší se svými chemickými, mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Spojitou fází v kompozitu nazýváme matrice. Obvykle je poddajnější a zastává funkci pojiva výztuže. Výztuž je nespojitou fází. Bývá tvrdší, tužší a pevnější oproti matrici [1].

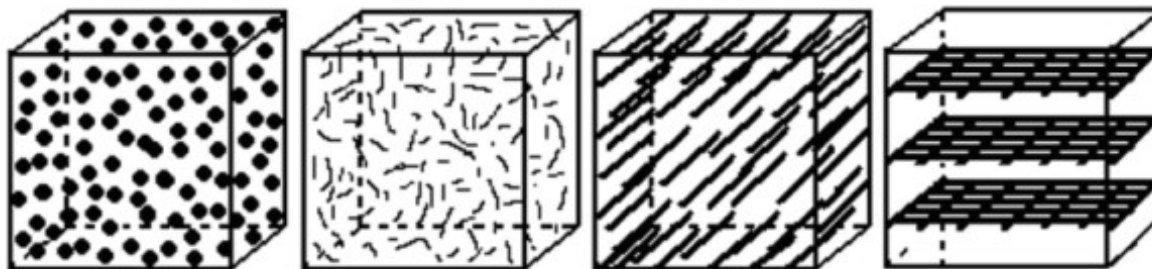
Charakteristickou vlastností kompozitů je tzv. synergismus vlastností (viz obrázek 1.1). Jinými slovy, použitím více fází dohromady dostaneme nový materiál s unikátními vlastnostmi, kterých za žádných okolností nelze dosáhnout aplikací kterékoli složky samostatně [2, 3]. Příkladem takového kompozitu může být keramická matrice (např. Al_2O_3), vyztužená keramickými vlákny (např. SiC). Samostatně jsou tyto složky velmi křehké, ale výsledný kompozit je charakteristický určitou mírou houževnatosti, tzn. odolnosti vůči náhlému křehkému porušení. Zvýšení houževnatosti je dáno působením několika zhouževnaťujících mechanismů, čímž dojde ke zbrzdění, či zastavení trhliny [1, 2]. Tyto mechanismy jsou rozebrány v části 2.3.3.



Obrázek 1.1: Synergické chování složek kompozitu [1].

Kompozity lze připravit více způsoby a proto mohou být tříděny podle více parametrů. Nejčastěji se dělí podle geometrického tvaru výztuže na vláknové a částicové (viz obrázek 1.2), atd. Dále je lze dělit podle materiálu matrice na polymerní, kovové a keramické. Rozděleny mohou být také podle způsobu výroby, což je vhodné jen pro specifickou skupinu kompozitů díky existenci velkého množství technologických postupů jejich přípravy. Většinou je praktické charakterizovat daný kompozitní materiál pomocí více parametrů, například polymerní extrudovaný vláknový kompozit.

Studiem chování jednosměrně uložených dlouhovláknových kompozitů s keramickou matricí se zabývá i tato práce. Použité kompozitní materiály byly složeny z pyrolyzované polysiloxanové matrice vyztužené keramickými vlákny Nextel 720. Hlavním cílem této práce je optimalizace rozhraní vlákno-matrice pomocí volby vhodného prekurzoru



Obrázek 1.2: *Typy výztuží: částicové, vláknové – s krátkými a dlouhými vlákny, laminát [2].*

matrice, a to s ohledem na teplotní stabilitu a dostatečnou pevnost při přijatelné úrovni houževnatosti.

V experimentální části práce byla využita celá řada postupů umožňujících vybrat optimální prekurzor matrice a následně dostatečně popsat chování výsledného kompozitu. Poté jsou diskutovány dosažené výsledky a rozebrány příčiny lomového chování kompozitních materiálů. V závěru jsou shrnuty získané poznatky a naznačeny možnosti dalšího vývoje.

2. Teoretická část

Kompozitní materiály můžeme obecně rozdělit do tří základních skupin podle typu použité matrice. Takto lze kompozitní materiály rozdělit na kovové, polymerní, keramické a lze sem zařadit také kompozity s hybridní strukturou obsahující složky z minimálně dvou různých materiálových skupin [4, 5].

Kovové

Charakteristickou vlastností kovových matic je tvárnost a houževnatost. Z nejvýznamnějších lze zmínit lehké slitiny hliníku, hořčíku a titanu. Pro použití při velmi vysokých teplotách jsou vyráběny kompozity ze slitin niklu. Pro elektrotechnické účely se používají kompozity s měděnými nebo stříbrnými maticemi. V literatuře se označují zkratkou MMCs¹.

Polymerní

Polymerní matrice se nejčastěji využívají v leteckém průmyslu. Jejich hlavní výhodou je nízká hustota, naopak nevýhodou je nízká tepelná stabilita polymerů [2]. Polymery můžeme dále rozdělit na elastomery a plasty.

Elastomery jsou vysoce elastické polymery, jež lze za běžných podmínek vratně deformovat malou silou, aniž by došlo k porušení. Nejširší skupinu představují kaučuky, z nichž se vyrábí pryž.

Plasty dále dělíme na základě schopnosti přecházet vratně či nevratně z plastického do tuhého stavu. Jestliže je změna vratná, tyto plasty nazýváme termoplasty. Naopak u reaktoplastů (dříve nazývaných termosety) je tato změna nevratná a je důsledkem chemických reakcí (tzv. síťování) [6].

Reaktoplasty a termoplasty jsou běžné materiály pro kompozitní matrice. Nejvýznamnější kompozity využívají polyesterové a epoxidové pryskyřice, vyztužené kontinuálními vlákny. Z dalších lze zmínit polyamidy, případně bismaleinimidy, polyethyletherketon (PEEK), polykarbonáty (PC), atd. [7] Vyztuzit lze jak vlákny, tak částicemi. Jako vláknitou výztuž lze obvykle použít skleněná (např. E-sklo), uhlíková (HS, HM, G), keramická (křemen, korund, SiC), polymerní (APA, PP, PE, PET, PBT, PES) nebo přírodní vlákna (konopí, len, sisal nebo kokos).

Úlohu částicové výztuže může plnit např. čedič, křemen, slída, sklo, skleněné mikrokuličky, kovový prášek (Fe, Al, Cu, Ni), ale také písek, mletý kámen, kaolín nebo mastek [5]. Kompozity s polymerní maticí se v literatuře označují jako PMCs².

Keramické

Mezi kompozity s keramickou maticí se obvykle řadí také kompozity se skleněnými a uhlíkovými maticemi [2]. Pro tyto materiály se vžil označení CMCs³. Někde se zkratkou CMCs označují kompozity s uhlíkovou maticí⁴.

¹Metal Matrix Composites.

²Polymer Matrix Composites.

³Ceramic Matrix Composites.

⁴Carbon Matrix Composites.

2.1. KOMPOZITNÍ MATERIÁLY S KERAMICKOU MATRICÍ

Materiály běžně používané jako keramické matrice se dle [4] rozdělují na čtyři hlavní skupiny:

- sklokeramické (např. lithium aluminosilikát),
- oxidové (např. alumina, mulit $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$),
- nitridové (např. Si_3N_4),
- karbidové (např. SiC).

Matrice, jimiž se zabývá tato práce, jsou tvořeny amorfní strukturou oxykarbidu křemičitého, v níž se vyskytují vazby Si–C a Si–O. Nepatří tedy ani mezi čistě oxidové, ani čistě karbidové, proto jsou zařazeny do skupiny skelných materiálů. Podrobně se jimi zabývá samostatná část 2.2.4. Následující část této kapitoly se bude věnovat zejména kompozitním materiálům s keramickou matricí.

2.1. Kompozitní materiály s keramickou matricí

Pojmem keramické kompozitní materiály (CMCs) označujeme kompozity, jejichž složky jsou pevné, tvrdé, ale přitom křehké, a tudíž splňují definici keramického materiálu. Křehkost je dána velmi malou plastickou deformací při porušení materiálu [8].

Z hlediska definice klasické keramiky je takový materiál anorganický, nekovový, ve vodě prakticky nerozpustný. Je tvořen krystalickými látkami o různém složení, jež mohou obsahovat i skelnou fázi. Také může obsahovat póry. Připravuje se za běžných teplot mísením práškových materiálů a své konečné vlastnosti získává spékáním za vysokých teplot [9].

Tradiční keramika je běžně v monolitické podobě [4, 10]. Patří sem cihly, dlaždice, hrnčičské a umělecké výrobky. Pokročilá (technická) keramika může být také monolitická a představuje třídu keramických materiálů se zlepšenými vlastnostmi, které byly vyrobeny propracovaným chemickým procesem. Kvalita a čistota výchozích surovin je nezbytná.

Keramické kompozity nachází uplatnění v mnoha aplikacích, především v leteckém průmyslu. Jejich výroba pro použití v letectví se odvíjí podle následujících požadavků. Musejí mít zejména vysokou specifickou tuhost a pevnost, umožňující redukci hmotnosti stroje a s tím související nižší spotřebu paliva. Dále je třeba snížit náklady na výrobu a údržbu. Materiály musí být schopny práce za vyšších teplot, což vede k vyšší tepelné účinnosti strojů a zároveň musejí mít dlouhou životnost [7].

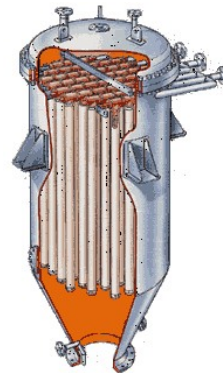
Mimo kosmické aplikace se keramické kompozity aplikují v řezných nástrojích (viz obrázek 2.1), dále jako izolační materiály, medicínské implantáty v chemickém průmyslu, případně kompozitní keramické filtry. V prvním případě musí vykazovat vlastnosti jako je odolnost vůči abrazi, tepelná vodivost, odolnost vůči teplotnímu šoku, pevnost a lomová houževnatost. Konkrétním příkladem kompozitu pro řezné nástroje může být např. Al_2O_3 vyztužený whiskery SiC.

Keramické kompozitní filtry (candle filters) slouží k odstraňování nečistot z proudícího plynu o teplotách vyšších než 1000 °C. Schopnost materiálu snášet vysoké teploty zvyšuje účinnost procesu, neboť není třeba ochlazovat proud plynu před vstupem do filtru – což

je výhodnější i po ekonomické stránce [7]. Jak může takový filtr vypadat je znázorněno na obrázku 2.2, zde se konkrétně jedná o kompozit složený z vláken Nextel 312 v matrici z SiC.



Obrázek 2.1: Ukázka řezných nástrojů.⁵



Obrázek 2.2: Filtrovací zařízení.⁶

Typické sloučeniny používané v pokročilé keramice jsou oxidy, nitridy nebo karbidy křemíku, případně hliník, titan, zirkon, korund, apod. Mezi nejběžnější metody přípravy komponent keramických kompozitů patří sol-gel, srážení z roztoku, apod. Těmito metodami lze vyrobit nejen matrici, ale i výztuž. Výrobě komponent se věnuje samostatná část 2.2.3, kde bude tato problematika popsána detailněji. Keramické kompozitní materiály lze dělit podle několika kritérií, např. podle typu výztuže, kterou mohou tvořit částice, dlouhá nebo krátká vlákna. Specifickou skupinu kompozitů tvoří nanostrukturální, vrstevnaté a hybridní materiály. Rozdělení keramických kompozitních materiálů podle typu výztuže je následující:

Částicové

Jestliže jeden rozměr výztuže výrazně nepřesahuje rozměry ostatní, hovoříme o částicové výztuži. Mohou zaujímat kulovitý, destičkovitý, tyčinkovitý nebo nepravidelný tvar. Částicové výztuže se používají především pro zvýšení pevnosti, otěruvzdornosti a odolnosti při zvýšených teplotách.

V porovnání s vláknovými kompozity zaujímají částicové kompozity menší podíl [2]. Poměrně rozšířenou aplikací je jejich kombinace s kovovými maticemi (slitiny Al, Cu, Ni, Co), kde nejčastějšími materiály výztuží jsou SiC, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, Y₂O₃, WC, apod. Např. kompozity SiC/Al jsou vysoce odolné proti otěru a jejich zvýšená tepelná stabilita se využívá u brzdových obložení nebo spalovacích motorů. U tryskových motorů letadel se využívají kompozity Y₂O₃/Ni, jenž mají vynikající tepelnou stabilitu [2].

Keramické kompozity s diskontinuální výztuží lze vyrábět obvykle metodou zpracování prášků, což je jejich výhodou oproti kompozitům s kontinuální výztuží. Spékání se obvykle provádí za působení tlaku, ale není to podmínkou. Velikost výztuže je větší než částice práškové matrice a představuje místo, které se nesmrští spolu s matricí během slinování [10].

⁵zdroj <http://www.sharpfine.com/>, [cit. 22.4.2011].

⁶zdroj <http://www.solidliquid-separation.com/pressurefilters/Candle/candle.htm>, [cit. 22.4.2011].

2.1. KOMPOZITNÍ MATERIÁLY S KERAMICKOU MATRICÍ

Vláknové

Vláknové kompozity můžeme dále rozdělit na dlouhovláknové a krátkovláknové. Někdy se používá označení kontinuální a diskontinuální (continuous / discontinuous fibers). Krátkovláknové kompozity jsou ty, jejichž délka vláken je výrazně menší vůči velikosti daného výrobku. U dlouhovláknových je délka vláken srovnatelná s velikostí daného výrobku [2]. O který typ se jedná, lze určit také z tzv. aspektního poměru (aspect ratio) L/D , kde L je délka a D průměr vlákna. Jestliže rozměr délky výrazně převyšuje průměr vlákna, pak poměr $L/D > 100$ a kompozit je dlouhovláknový, naopak $L/D < 100$ platí pro krátkovláknový kompozit [3, 11, 12].

Vlákna existují v podobě nekonečně dlouhých nebo samostatných prodloužených svazků (filamentů). Vlákna mají velký význam v biologii rostlin a živočichů pro svou schopnost udržet spojitost tkáně. Lidstvo se bez nich neobejde a naučilo se je využívat i jako součást kompozitních materiálů. Nejprve byla vlákna z přírodních zdrojů, ale také v tomto směru zapůsobil člověk a vyvinul vlákna syntetická. Ta mohou být vyrobena pomocí uměle vytvořených materiálů, ale mohou pocházet i z přírodních materiálů. Touto problematikou se podrobněji zabývá například [13]. Vlákennými kompozity se budeme dále podrobněji zabývat v části 2.2.

Lamináty

Lamináty jsou typem kompozitu, který se vyrábí skládáním různých materiálů ve formě vrstev – lamin. Tloušťka laminy je ve srovnání se zbývajícími rozměry zanedbatelná. Výroba vrstevnatých struktur je přitom nejjednodušší a také nejlevnější možnost efektivní kombinace různých materiálů. Vrstvy mohou mít rozdílné chemické složení a mikrostrukturu. Na rozdíl od vláknových kompozitů mají menší nároky na rozhraní. To může být buď silné nebo slabé a podle toho se liší i vlastnosti laminátů. U vrstev vázaných silnými vazbami dochází ke vzniku zbytkových napětí a tím k nárůstu mechanických vlastností jako je pevnost nebo houževnatost. Lamináty se slabou vazbou vrstev dosahují sice nižších pevností a menší tuhosti, ale dochází u nich k postupnému porušení jednotlivých vrstev, které nevede k náhlé ztrátě funkce.

Přínos slabých vrstev spočívá především v aplikacích, kde se trhlina šíří kolmo na rozhraní. Obvykle dojde k delaminaci slabého rozhraní nejbližší vrstvy a tím k odchýlení šířící se trhliny. V další vrstvě se iniciuje nová trhlina, která dosažením maximálního lomového napětí vrstvu zlomí a opět se odkloní do rozhraní. Proces se opakuje a křivka závislosti síly na průhybu má pilovitý charakter. Tímto mechanismem se zvyšuje lomová houževnatost laminátů, ale naopak klesá soudržnost a pevnost [14].

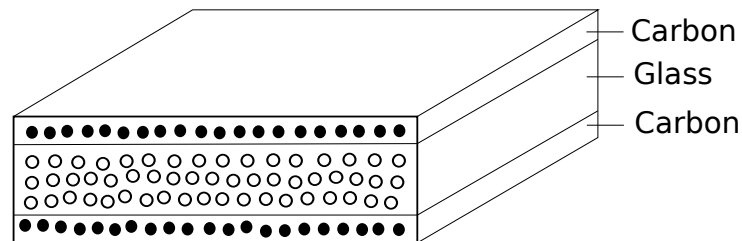
Lamináty se silně vázanými vrstvami mají obvykle velmi ostré rozhraní a mechanické a fyzikální vlastnosti se velmi liší od vlastností slabě vázaných vrstev. U tohoto typu nedochází k poklesu pevnostních charakteristik ve srovnání s monolitickými materiály, což je jejich velká výhoda oproti laminátům se slabě vázanými vrstvami. Vývoj těchto materiálů se odvíjí od předpokladu zvyšování pevnosti pomocí zbytkových napětí, vzniklých rozdílnými koeficienty teplotní roztažnosti jednotlivých složek. Nejznámějším příkladem laminátu se silně vázanými vrstvami je kompozit z oxidu hlinitého a zirkoničitého.

Použití těchto materiálů se odvíjí od konstrukčních požadavků na mechanické vlastnosti. Uplatnění nacházejí v palivových člancích, ale také jako kloubní náhrady [14].

Keramické laminární struktury se připravují pravidelným střídáním minimálně dvou materiálů. Skládání jednotlivých vrstev je možné ještě před samotným vyrobením kompozitu, v tzv. „syrovém“ stavu (green body). Ačkoli existuje celá řada způsobů výroby, tento krok je pro všechny společný. Nejčastěji se setkáváme s metodou tape casting – lití pásků. Tato metoda je ale poměrně časově náročná. Obdobou je sekvenční suspenzní lití, kdy se lije vrstva do formy a po vyschnutí, případně odlití přebytečné suspenze se na ni nalije další. Tento postup se opakuje až do dosažení požadovaného počtu vrstev. Takový kompozit se vyjme z formy až po dostatečném vysušení a smrštění. Dalším způsobem je odstředivé lití, které vyžaduje úpravu suspenze pomocí elektrolytu. Odstředováním dochází k vysokému zaplnění a vzniku tzv. supernatantu (zbylé tekutiny), který je nahrazen novou suspenzí. Proces se opět opakuje až do dosažení potřebného počtu vrstev. Mezi nejmladší metody se řadí elektroforetická depozice, což je poměrně rychlá a nenáročná metoda, s jejíž pomocí lze připravit vrstvy o tloušťkách několika nanometrů [14].

Hybridní

Jako hybridní kompozity se označují materiály vyztužené více než jedním typem výztuže, např. dvěma druhy vláken (viz obrázek 2.3). Přesně vystihují myšlenku tzv. tayloringu, tedy přípravy materiálu tak, aby dosáhl požadovaných vlastností. Někdy se část drahé výztuže nahrazuje z důvodu snížení ceny levnějším typem výztuže, která má ale obdobné vlastnosti [7].



Obrázek 2.3: Schéma hybridního kompozitu – kombinace skleněných a uhlíkových vláken v jednotné matrici [7].

Nanokompozity

Nanokompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více různých složek, z nichž alespoň jedna se vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky rovnoměrně rozptýlené v inertní matrici. Aktivní látka má zpravidla zajímavé elektrické, magnetické nebo jiné vlastnosti. Důvodem použití aktivní látky ve formě nanočástic jsou její kvantitativně odlišné fyzikální vlastnosti oproti klasickým rozměrům materiálu výztuže. Tyto jevy jsou způsobeny například monodimenzí strukturou nanočástic, vysokým poměrem počtu tzv. povrchových a vnitřních atomů v nanočásticích, nemožností vzájemných interakcí apod. Některé jevy nejsou dosud zcela prozkoumány [15]. V závislosti na velikosti zrna můžeme nanofázové keramické kompozity rozdělit do dvou základních skupin.

První skupina je tvořena matricí o rozměrech v řádu μm , která je rozptýlena pomocí sekundární fáze v řádech nanometrů, a ta hraje rozhodující roli jak vzhledem k mikrostruk-

2.2. VLÁKNOVÉ KERAMICKÉ KOMPOZITY

tuře, tak vlastnostem. Tato skupina se dá rozdělit do tří typů v závislosti na pevnosti, houževnatosti, creepu nebo odolnosti vůči teplotním šokům na distribuci mikrokrytalické fáze v nanokrytalické fázi [10].

Druhou skupinu kompozitů s keramickou nanofází tvoří kompozity s nanokrytalickou maticí, také nazývané nanokeramika. Velikost zrna v matici je menší než 100 nm. Díky tomu, že s klesající velikostí zrna dochází ke změnám v deformačním mechanismu, nanokeramika vykazuje slibné vlastnosti. Zatímco běžné kompozity obsahují více než 40 % hmotnosti výztuže, nanokompozity vykazují zlepšení vlastností při obsahu menším než 5 %. Mechanismus vyztužování nanočásticemi se neliší od mikročástic, ale změna vlastností je závislá na rozměrech výztuže, především jejího povrchu [16].

Nanokompozity s polymerní maticí se běžně využívají ve sportovních užitkových vozech, polypropylenové nanokompozity v nábytkářství a spotřebičích, apod. Pokročilé technologie zahrnují magnetické nosiče, kostní cementy, membrány filtrů, aerogely, ale také solární články. Zajímavou aplikací jsou také nanogranulární kompozity. Příkladem je kompozit s feromagnetickými zrny oddělenými nemagnetickou izolační maticí, což vede k zajímavým magnetickým, ale i elektrickým vlastnostem. Jeho uplatnění lze nalézt ve vysokofrekvenčních komunikacích a výpočetní technice [16]. Nejznámější jsou materiály obsahující jistý podíl rovnoměrně rozptýlených uhlíkových nanotrubeč⁷.

2.2. Vláknové keramické kompozity

Jak již bylo uvedeno v předchozí části, vláknové kompozity dělíme dále podle délky vláken na krátkovláknové (někdy se jim říká diskontinuální) a dlouhovláknové (kontinuální). Vlákna pro keramické kompozitní materiály mohou být vyráběna z celé škály materiálů. Nejčastěji jsou to vlákna skleněná, uhlíková, čedičová, polymerní, proteinová, borová a keramická [3]. Všechny tyto materiály jsou komerčně dostupné. Keramická kontinuální vlákna lze rozdělit na oxidová a neoxidová, viz tabulku 2.1. U nich jsou uvedeny jen některé nejznámější příklady. Podle tohoto rozdělení jsou specifikována níže. Tabulka 2.1 ilustruje i nejběžnější materiály krátkovláknových (diskontinuálních) výztuží.

Tabulka 2.1: *Materiály pro keramické výztuže.*

Kategorie		Vyztužující materiál
Kontinuální vlákna	Oxidová	Al_2O_3 , $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$, ZrO_2 , křemičitá skla
	Neoxidová	B, C, SiC, Si_3N_4 , BN
Diskontinuální vlákna	Whiskery	SiC, TiB_2 , Al_2O_3
	Krátká vlákna	Skleněná Al_2O_3 , SiC, $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$, uhlíková vlákna připravená růstem z plynné fáze
Částice		SiC, TiC, Al_2O_3
Nanokompozity		$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CNT}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{nano SiC}$

⁷CNT – Carbon Nano Tube.

2.2.1. Typy a vlastnosti vláknových výztuží

Oxidová vlákna

Oxidová vlákna vyztužující keramické materiály musejí mít vynikající pevnost. Např. u vláken skupiny Nextel (korund, mulit) je pevnost dána submikronovými rozměry zrn a dosahuje pevnost 2–4 GPa. Z termodynamického hlediska nejsou jemnozrnné struktury stabilní a za zvýšených teplot dochází k hrubnutí zrn. To se projevuje postupným snížením pevnosti vláken [17].

Z hlediska použitelnosti převyšují vlákna zpevněné kompozity ostatní typy výztuží. Zájem o ně vedl k jejich rozšíření a vývoji mnoha typů a již poměrně dlouhou dobu jsou dostupné komerčně. Keramická oxidová vlákna (dlouhá i krátká) se komerčně vyrábějí od 70. let 20. století. Pro získání požadovaných vlastností je nutné sledovat mikrostrukturu a proces výroby.

Mezi nejdůležitější mikrostrukturní vlastnosti keramických vláken pro konstrukční aplikace patří vysoká relativní hustota (tj. nízká porozita), vysoká chemická čistota a řízená velikost zrna v závislosti na teplotě, při jaké budou vlákna použita. Pro vysokoteplotní aplikace je velikost zrna větší než u vláken určených pro nízkoteplotních použití [10].

V porovnání s neoxidovými vlákny SiC vykazuje většina oxidových vláken nedostatečnou vysokoteplotní pevnost a odolnost vůči creepu na to, aby mohla sloužit jako výztuž vysokoteplotních kompozitů s keramickou maticí. Avšak v polovině 90. let byly vyvinuty dva nové typy vláken, Nextel 650 a Nextel 720, které měly jedinečně vysokou pevnost v tahu za vysokých teplot a zvýšenou odolnost vůči creepu. Odolnost vůči creepu u vlákna Nextel 720 umožňuje výrobu oxidačně stálých keramických kompozitů s nosnými schopnostmi nad 1100 °C [17]. Jedinečný a zásadní rozdíl těchto nových vláken vůči ostatním komerčně dostupným oxidovým vláknům je ten, že jsou plně krystalická. Většina komerčních vláken obsahuje křemen nebo jiné nekrystalické fáze, včetně dříve vyvinutých vláken Nextel 312, 440 a 550. Za vysokých teplot přecházejí amorfní fáze do viskózního stavu, což ve výsledku znehodnocuje creepové chování. Další nevýhodou je reaktivita amorfních fází v porovnání s plně krystalickými vlákny. Krystalická vlákna obsahující vysoké množství $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tedy neobsahují skelné fáze, jsou vysoce chemicky stálá. Vysoká chemická stabilita znamená dobrou odolnost v korozivních atmosférách a menší interakce s rozličnými keramickými maticemi. Pár úspěšných vysokoteplotních kompozitů využívá pórovité oxidové matrice. Tento typ matrice podporuje odchýlení trhliny na rozhraní vlákno-matrice vedoucí k oddělení vlákna od matrice a jeho vytahování, což způsobuje vysokou houževnatost kompozitu. Takový přístup k návrhu kompozitu vyžaduje vysoce stabilní, nereaktivní vlákna, aby se zabránilo silným interakcím mezi vláknem a maticí. Druh kompozitu, jehož vlákna nepotřebují povrchovou úpravu, zaznamenává rostoucí využití z části pro svou cenovou výhodnost v porovnání s ostatními systémy.

Nextel 720 byl vyvinut pro nosné aplikace při teplotách přesahujících 1000 °C. Vynikající creepové vlastnosti při vysokých teplotách vycházejí z vysokého obsahu mulitu, který je ve formě kulových zrn o velikosti 0,5 μm (tj. 5× větší než u vláken Nextel 610) a má vůči tečení mnohem lepší odolnost než korund. Vlákna Nextel 720 jsou dostupná komerčně, proto se jejich přípravou tato práce nezabývá. Výrobce je připravuje metodou sol-gel z kovových alkoxidů [7].

2.2. VLÁKNOVÉ KERAMICKÉ KOMPOZITY

Neoxidová vlákna

Z neoxidových vláken jsou nejvýznamnější vlákna uhlíková, borová, z karbidu křemíku, nitridu boru a nitridu křemíku [7]. Vyrábějí se nejčastěji metodou CVD nebo pyrolýzou z polymerních prekurzorů, což je důvodem jejich vysoké ceny [3].

SiC komerčně dostupné pod názvem Nicalon je keramické vlákno vyrobené z polykarbosilanu. Jinou variantou tohoto typu vlákna je Tyranno, které vyrábí Ube Industries v Japonsku. Vyrábí se pyrolýzou polytitanokarbosilanu. SiC vlákno lze vyrobit metodou CVD při teplotách okolo 1300 °C na wolframovém nebo uhlíkovém substrátu. Reaktivní plynná směs obsahuje vodík a alkylsilany a reakce probíhá podle rovnice:



Borová vlákna se získávají metodou CVD dvěma procesy, a to termálním rozkladem hydridu boru nebo redukcí halidu boru [7]. Takto připravená vlákna mají průměr až 100 μm. Postupy výroby vláken z karbidu křemíku lze rozdělit na konvenční a nekonvenční. Konvenční zahrnují chemickou depozici z plynné fáze (CVD), do nekonvenčních způsobů řadíme např. řízenou pyrolýzu polymerních prekurzorů [7]. Dalším důležitým typem jsou whiskery SiC.

Vlákna z nitridu křemíku Si₃N₄ se připravují podobně jako SiC chemickou depozicí z plynné fáze (CVD) za použití těkavých sloučenin křemíku. Jako výchozí látky se většinou používají SiCl₄ a NH₃. Si₃N₄ se napařuje na uhlíkový nebo wolframový substrát. Takto připravená vlákna mají dobré vlastnosti, ale mají příliš velký průměr a tento způsob přípravy je nákladný.

2.2.2. Typy a příprava keramických matic

Existuje velké množství materiálů, které mohou sloužit jako matrice pro keramické kompozity. Obecně lze nalézt dvě skupiny prekurzorů vhodných pro přípravu keramických matic, a to na anorganické a organické bázi. Anorganické prekurzory jsou převážně organické polymerní materiály, jako jsou např. epoxidové pryskyřice, vinylesterové pryskyřice, které následkem působení tepla přecházejí na anorganické sloučeniny. Prekurzory na anorganické bázi mohou tvořit kovové nebo přímo keramické materiály, které mohou být opět reakčně měněny do podoby výsledné keramické matrice (např. Al₂O₃ a SiO₂ na mulit, nebo Si a C reakčně měněno na SiC), nebo mohou být použity keramické materiály ve formě prášku (např. Al₂O₃, ZrO₂, SiC apod.) a do výsledného tvaru slisovány a spečeny. Používány jsou standardní postupy přípravy monolitických keramik nejčastěji metodou sol-gel, ale existují i jiné způsoby jako např. pyrolýza, elektroforetická depozice. Techniky přípravy matic budou detailněji popsány v následující části věnující se přípravě vláknových kompozitů s keramickou maticí.

2.2.3. Příprava kompozitů

Keramické kompozitní materiály vyztužené dlouhými vlákny tvoří speciální skupinu kompozitů. Tento typ kompozitních keramických materiálů je velmi náročný na přípravu, jelikož záleží nejen na rovnoměrné distribuci výtzuže, ale také na její orientaci, která

není náhodná, ale usměrněná. V této práci se zaměříme na jednosměrné vláknové kompozity, nicméně metody přípravy vícesměrných kompozitů jsou shodné, pouze je využito místo vláken či jejich svazků nějaké formy tkaniny. Dále budou popsány metody přípravy keramických vláknových kompozitů.

Sol-gel

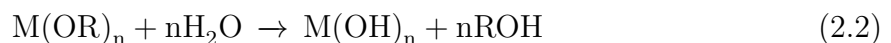
Metodou sol-gel lze připravit extrémně čisté, homogenní produkty a to i při velmi nízkých teplotách [18]. Principem metody je přeměna kapalného koloidního roztoku (solu) na koloidní systém s charakterem pevné fáze, která tvoří souvislou trojrozměrnou síť (gel). Sol obsahuje částice o rozměrech v řádu nanometrů (1–100 nm). Při tak malých rozměrech nedochází k jejich sedimentaci.

Tímto způsobem můžeme připravit materiály s velkou variabilitou vlastností: velmi jemné prášky, monolitickou keramiku a skla, anorganické membrány, tenké filmy, aerogely a především keramická vlákna [19]. Ta se vyrábí konverzí vláknitých gelů, získaných z roztoků při nízkých teplotách. Konverze probíhá při vyšších teplotách, v řádu stovek stupňů Celsia. Při běžném způsobu výroby je třeba mnohem vyšších teplot [7].

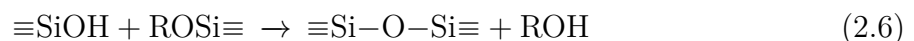
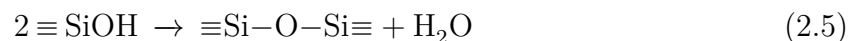
Jako výchozí látky se nejčastěji používají alkoxidy kovů a oxihydroxidy, tj. koloidní roztoky kovů. Proto se tato metoda dělí na dva způsoby: alkoxidový a koloidní. Produkt alkoxidového způsobu se někdy označuje jako alkogel. Důležitými vlastnostmi alkoxidů pro přípravu materiálu metodou sol-gel je jejich skupenský stav, rozpustnost v alkoholech, destilace a způsob rekrystalizace [18].

Technika využívající kovových alkoxidů sestává z přípravy homogenního roztoku požadovaného složení, jeho přeměny na sol, gelace solu a přeměny gelu na vlákna působením teploty. Teplotní proces lze řídit a tím ovlivnit strukturu koncového produktu dle požadavku aplikace. Vlákna mohou být skelná, sklokeramická nebo keramická [7].

Přeměna z roztoku na sol a poté gel nastává během hydrolýzy a kondenzace [20]. Ty lze naznačit následujícími rovnicemi [18]:



Skutečný průběh hydrolýzy a polykondenzace je ovšem poněkud složitější. V případě alkoxidů troj- a více mocných kovů se zvyšuje počet reakčních partnerů. Příkladem je reakce alkoxidu $Si(OR)_4$, jejíž schéma se skládá ze tří kroků:

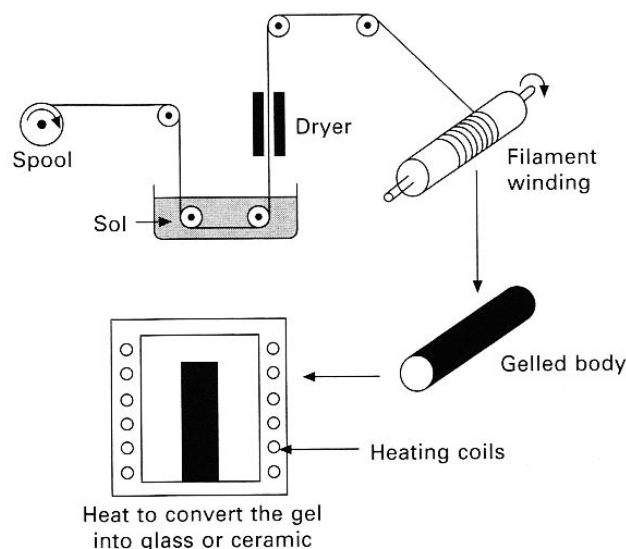


Průběh chemické reakce je možné ovlivnit katalyzátorem (podle pH – kyselý nebo zásaditý), poměrem vody a alkoxidů, alkoholu a alkoxidů a také teplotou. Jestliže je nízký obsah vody, nižší teplota a kyselý katalyzátor, polymerace je spíše lineární. Vysoký obsah vody, vyšší teplota a zásaditý katalyzátor vedou k tvorbě koloidních částic [18].

2.2. VLÁKNOVÉ KERAMICKÉ KOMPOZITY

Právě možnost přípravy za nižší teploty patří mezi výhody této metody, z dalších výhod lze zmínit např. homogenita u jednofázových matic a schopnost výroby uniformní vícefázové matrice. Mezi nevýhody řadíme velké smrštění a malý výtěžek v porovnání s technikami využívající keramické břčky (slurry techniques).

Někdy se sol-gel používá v kombinaci s impregnací vláknitých preformů s následným navíjením (viz obrázek 2.4). Nádobou obsahující sol se protahují vlákna a navíjejí se na formu do požadovaného tvaru a tloušťky. Po převedení solu na gel se struktura sundá z formy a tepelnou úpravou je gel přeměněn v keramickou nebo skelnou matrici.



Obrázek 2.4: Navíjení vláken impregnovaných v roztoku solu [10].

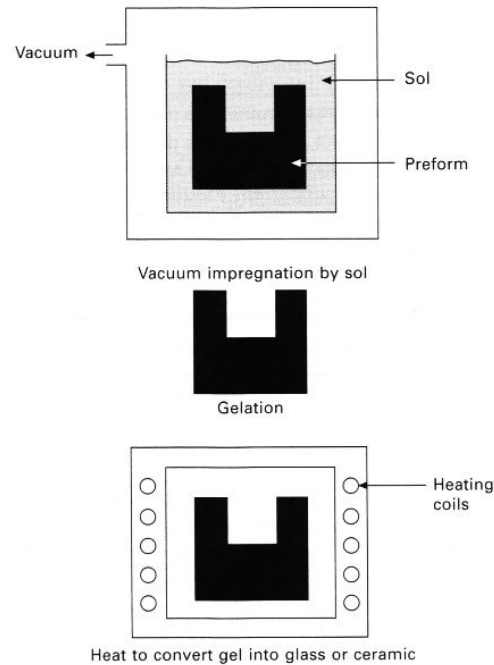
Technika sol-gel se využívá i při přípravě prepregů infiltrací keramické břčky (viz obrázek 2.5). Sol v břčce slouží jako pojivo a pokrývá vlákna a skelné částice. Má stejné složení jako matrice, a proto nedochází k jeho vyhoření, zůstává v kompozitu jako součást matrice. Výhodou této metody je nízká teplota při sjednocování složek kompozitu, naopak nevýhodou je porozita krycí vrstvy vláken, nerovnoměrnost a vysoký obsah uhlíku [7].

Studené lisování a slinování

Metoda lisování vláken v práškové matrici s následným slinováním je převzata z tradiční přípravy keramiky. Během slinování dochází ke značnému smrštění matrice a výsledný kompozit obsahuje množství trhlin. Kromě tohoto problému, který doprovází slinování jakékoli keramiky, může v případě vložení výztuže o vysokém aspektním poměru dojít k zastavení slinovacího procesu. Rozdíl v tepelné roztažnosti matrice a výztuže během chlazení kompozitu má za následek vznik tahového napětí v matrici, které působí proti slinování. Přítomnost výztuže ovlivňuje také míru zhuštění během slinování [7].

Žárové lisování (Hot-press)

Hot-press, neboli žárové lisování, se často uvádí jako fáze zpevňování při výrobě kompozitů, a to z toho důvodu, že současné použití tlaku a vysoké teploty zvyšuje stupeň

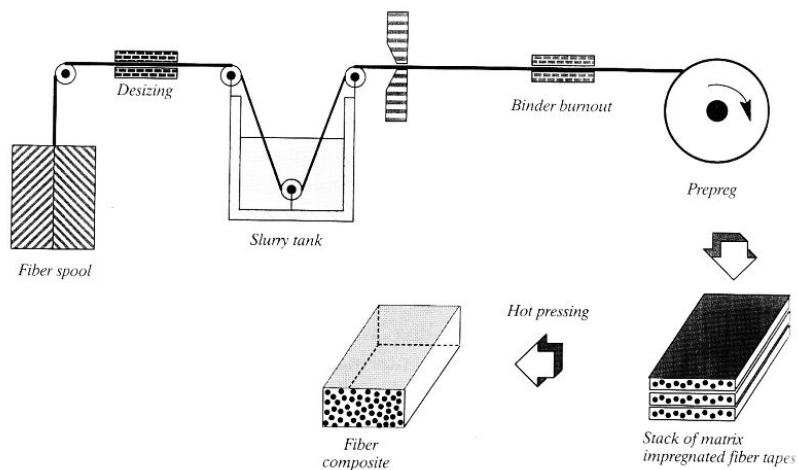


Obrázek 2.5: Vakuová impregnace solu s následnou gelací a pyrolýzou [7].

densifikace a lze získat jemnozrný materiál bez pórů. Nejběžněji je kombinována s možná nejdůležitější technikou při výrobě skelných a sklo-keramických kompozitů – infiltrací keramické břechky (Slurry Infiltration Process) [7].

Slurry Infiltration Process (SIP)

SIP je metoda namáčení vláken do směsi obsahující částice keramické matrice s jejich následným navíjením a sušením. Naimpregnovaná vlákna jsou poté skládána do požadovaného tvaru a kompozit je zpevněn v grafitové formě za použití vysoké teploty, jak ilustruje obrázek 2.6.



Obrázek 2.6: Namáčení vláken do kompozitní matrice [7].

2.2. VLÁKNOVÉ KERAMICKÉ KOMPOZITY

Dalšími způsoby výroby kompozitů s keramickou maticí využívajícími infiltraci kapaliny mezi kontinuální (dlouhá) vlákna jsou:

Infiltrace keramické taveniny

Infiltrace roztavené keramiky do připravených vláken je omezena nízkou viskozitou taveniny a vysokou teplotou, která způsobuje chemické interakce mezi roztavenou maticí a disperzní fází (vlákny). Tento způsob výroby se někdy používá pro výrobu kompozitů se skleněnou maticí. Podobně se vyrábějí kompozity s kovovou maticí (MMCs).

Reactive Melt Infiltration Process (RMI)

Metoda RMI se užívá především pro kompozity s maticí z karbidu křemíku SiC. Do tzv. „předlisků“ obsahujících uhlík a SiC se infiltruje roztavený křemík prostřednictvím kapilárních sil a vzniká SiC. Výsledná matrice sestává z SiC a zbytkového křemíku, popřípadě uhlíku. Pokud se pro infiltraci do preformů použije roztavený hliník a oxidační atmosféra, vznikne matrice o složení $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$.

Metoda RMI je rychlá a relativně levná. Materiály vyrobené touto metodou mají vysokou porozitu a vysokou tepelnou a elektrickou vodivost.

Infiltrace polymeru s následnou pyrolýzou (PIP)

Vláknový preform (nebo práškový kompak) je smáčen měkkým rozehrátým polymerem a vzniká tak polymerní prekurzor. Polymer je zahříván za vyšších teplot ($250\text{ }^\circ\text{C}$), poté probíhá pyrolýza při teplotě $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Výsledkem je konverze polymeru na keramiku. Během pyrolýzy dochází ke smrštění matrice a vzniku pórů (až 40 % obj.). Pro větší zhuštění materiálu lze použít metodu hot-press, která má v tomto případě omezené využití, neboť může dojít k poškození vláken. Další možností je provedení opakovaného cyklu infiltrace, tj. infiltrace a pyrolýza se opakuje tolikrát, dokud není dosaženo požadované hustoty.

Touto metodou lze vyrobit matrice z uhlíku, karbidu křemičitého SiC, oxykarbidu křemíku SiOC, nitridu křemičitého Si_3N_4 a oxynitridu křemičitého [21]. Pro výrobu uhlíkaté matrice metodou PIP se používají termosetové pryskyřice, smoly nebo jiné kapaliny, zahrnující uhlík. Matrice obsahující SiC se připravují z polykarboxysilanu, polysilastyrolu nebo dodekamethylcyklohexasilanu. Metoda PIP je nenáročný nízkoteplotní proces umožňující vznik vlastních částic [21]. Tato technika bude detailněji popsána v následující části.

Existuje řada dalších metod, které ovšem nejsou masově používané a jejichž podrobnější popis překračuje rámec této diplomové práce.

2.2.4. Vláknové kompozity z polymerních prekurzorů

Polymerní prekurzor pro polymerní maticí (která má být vyrobena infiltrací výztuže) by měl mít následující vlastnosti: zpracovatelnost, tj. měl by být tavitelný nebo rozpustný v rozpouštědle a na vzduchu by měl být stálý. Dále by měl dosahovat co nejmenších smrštění a dobrých mechanických vlastností [7]. Je třeba, aby se jeho převážná většina

transformovala na keramiku a tato přeměna by měla probíhat při relativně nízkých teplotách.

Výroba keramických matric z polymerních prekurzorů se obvykle provádí impregnací (napuštěním) vyztužujícího preformu polymerem, vytvrzením nebo zhutněním preformu impregnovaného polymerem, tj. zesílení polymerní matrice, aby se předešlo tání během následného zpracování, a nakonec pyrolýza většinou v ochranné atmosféře, tedy konverze vytvrzeného polymeru na keramickou matici. Infiltraci polymerní výztuže lze dosáhnout roztokem nebo taveninou polymeru. Roztoková infiltrace zahrnuje rozpuštění polymeru v mísitelném rozpouštědle. Rozpouštědlo lze extrahovat a nechat tak pevný polymer v požadované formě. Infiltrace taveninou se provádí zahřátím polymeru nad teplotu tání. Do výztuže se infiltruje polymer v kapalném stavu, přičemž vzniká tzv. green body, kompozitní preform. Řada standardních technik polymerní infiltrace se užívá ke zvýšení hustoty preformů, jako příklad lze uvést vakuovou impregnaci, izostatické lisování a opakování impregnačního cyklu. Některé polymerní matrice vyžadují vytvrzení za kontrolovaných podmínek. Jak bylo naznačeno dříve, proces vytvrzení stabilizuje polymer před táním a deformací během následné teplotní konverze prekeramického polymeru na keramický materiál ještě před pyrolýzou. Prekurzory, které transformují přímo na keramiku bez zjevného měknutí, nevyžadují vytvrzení.

Nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím pyrolytickou transformaci organokovových polymerů na keramiku je chemická struktura a podmínky konverze. Prekurzory s nenasycenými vazbami, cyklickými nebo řetězovými strukturami budou raději vytvářet příčné vazby, než se rozkládat na monomery. Navíc výtěžek konverze na keramiku bude vyšší. V průběhu pyrolýzy dojde k vývoji plynu, který silně ovlivňuje integritu a tím i mechanickou pevnost keramického materiálu. Materiály vyvíjející během pyrolýzy jen malé množství plynných látek se budou měnit na keramiku s vyšším výnosem a budou proto i hutnější. Oproti tomu materiály s nadměrnou produkcí plynů jsou pórovitější a vznikají v nich makro- nebo mikrotrhliny, což může vést až k porušení. Tento problém může být částečně vyřešen použitím polymerů, které se z převážné většiny přemění na keramiku (tzn. mají velký výnos). Během transformace dochází také k velkému smrštění matric [22].

2.3. Hodnocení vlastností kompozitů a jejich složek

2.3.1. Vlastnosti vláken

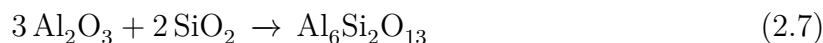
Podstatou vyztužování kompozitů kontinuálními vlákny je přenos napětí z matrice do vlákna. Velmi přitom záleží na pevnosti vláken, která vždy významně převyšuje pevnost stejného materiálu v kompaktní podobě a souvisí s defekty, které se běžně v materiálu vyskytují. Příčina tkví v malém příčném průřezu vláken. Tenkost vláken minimalizuje rozměry přirozených vad materiálu. Také povrchové vady jsou při velmi malých příčných rozměrech méně nebezpečné. Představíme-li si dvě stejně dlouhá vlákna, ale jedno s menším průměrem, bude mít toto vlákno významně menší povrch. Vady tak mohou existovat jen v podobě submikroskopických až mikroskopických trhlinek a dutinek, které se přednostně orientují v podélném směru vlákna [13].

2.3. HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ A JEJICH SLOŽEK

Oxidová vlákna vyztužující keramické materiály musejí mít vynikající pevnost. U vláken skupiny Nextel je pevnost dána submikronovými rozměry zrn a dosahuje pevnost 2–4 GPa. Z termodynamického hlediska nejsou jemnozrné struktury stabilní a za zvýšených teplot dochází k hrubnutí zrn. To se projevuje postupným snížením pevnosti vláken [17].

Vlákna Nextel 720 jsou složena z mozaiky zrn mulitu o velikosti zrn přibližně 300 nm a každé mulitové zrno obsahuje množství neuspořádaných krystalů mulitu, mezi nimiž se nacházejí prodloužená zrna $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (≈ 70 nm).

Při teplotách nad 1300 °C bylo u vláken Nextel 720 zjištěno hrubnutí zrn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Relativně velká mulitová zrna podléhají spíše rekrytalizaci než hrubnutí. Při teplotách nad 1400 °C zanikají hranice zrn a nastává tzv. polygonizace zrn mulitu, tzn. vytváří se poměrně pravidelné buňky. Nad 1600 °C lze pozorovat výrazné hrubnutí zrn a je možné pozorovat vznik mulitu reakcí $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ s SiO_2 obsaženým v matici podle rovnice



Dřívější studie ukázaly, že mulit na hranicích vláken vzniká i při teplotách nižších než 1300 °C, ale pouze pokud doba výdrže na teplotě přesahuje 1000 hodin. V porovnání s dalšími dvěma typy nextelových vláken (610 a 650) má vlákno Nextel 720 nižší pevnost, ale za vysokých teplot vykazuje její menší pokles [17], viz obrázek 2.7, kde je srovnání základních mechanických vlastností reprezentovaných pevností v tahu a změny mikrostruktury reprezentované velikostí zrn pro vybraná nextelová vlákna. Přehled keramických vláken (oxidových i neoxidových) je zařazen v příloze.

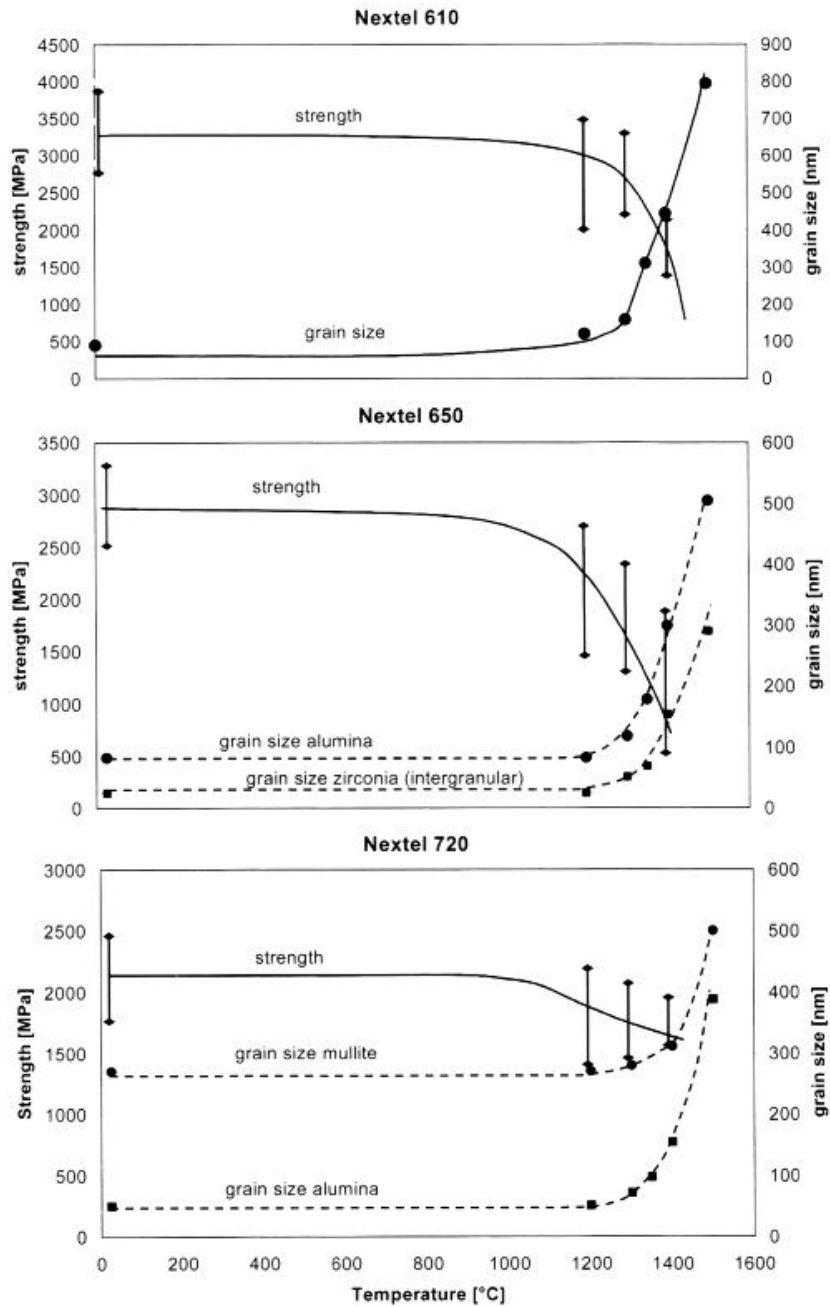
2.3.2. Vlastnosti matrice

Na rozdíl od polymerních a kovových matric obecně podléhají keramické matrice selhání nebo v nich vznikají mikrotrhliny dříve, než je tomu u výtzuže. Děje se tak již při deformacích do 0,5 % [23]. Mikrotrhliny odhalují vlákna, která snadněji podlehnou degradaci v důsledku vysokých teplot nebo působící chemické agresivitě prostředí. Materiály pro kompozitní matrice mají většinou nízkou tepelnou vodivost a jsou elektricky nevodivé.

Základní vlastnosti matrice mohou být zjišťovány pomocí standardních technik používaných u monolitických materiálů. Například modul pružnosti, pevnost v ohybu, lomová houževnatost a podobně. Metody stanovení těchto vlastností budou detailněji popsány v části 2.3.3 zabývající se vlastnostmi kompozitů. Nicméně, pokud je matrice spojena s výtzuží, je problematické separovat vlastnosti matrice od celkového chování kompozitu. V takových případech existuje metoda, která umožní sledovat vlastnosti pouze matrice. Touto metodou je instrumentovaná tvrdost, která umožňuje popsat lokální vlastnosti materiálu.

Tvrdoost

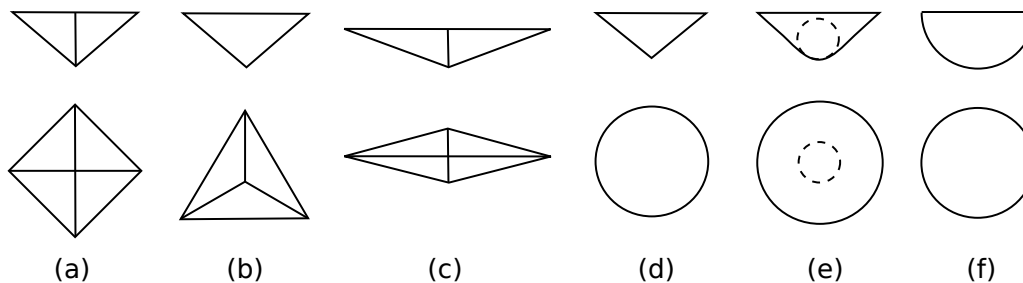
Tvrdoost je obecně definována jako mechanická vlastnost vyjadřující odpor materiálu proti vnikání geometricky definovaného vnikacího tělesa (indentoru) při dané teplotě. Tvrdoost není elementární vlastnost, neboť odolnost vůči vnikání záleží na tvaru indentoru a aplikovaném napětí [24]. Pro změření tvrdosti byla vyvinuta celá řada testů, např. Brinnel,



Obrázek 2.7: Závislost tahové pevnosti a vývoje velikosti zrn u vybraných typů vláken Nextel v závislosti na teplotě [17].

Rockwell, Knoop, Vickers. Jednotlivé testy se liší hrotem indentoru, hloubkou vpichu, apod. Různé typy hrotů jsou vidět na obrázku 2.8. Pro zkoušky keramiky je nejpoužívanější Vickersova metoda.

2.3. HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ A JEJICH SLOŽEK



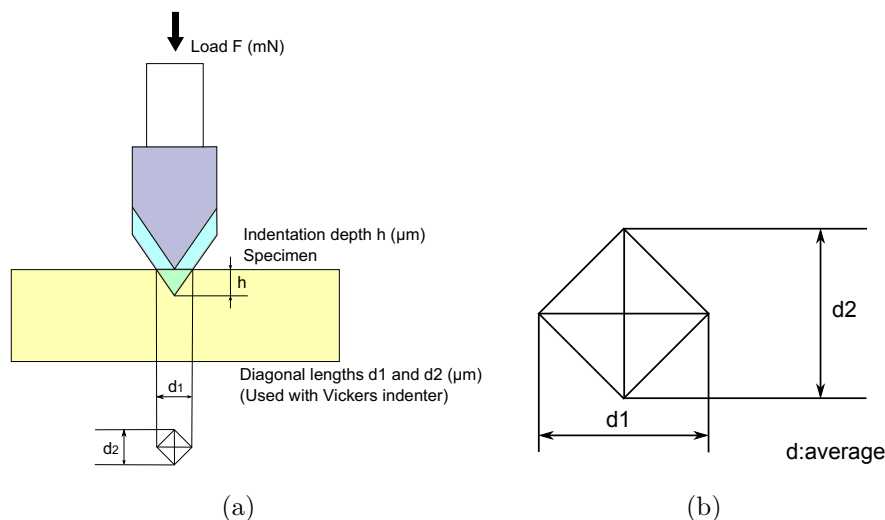
Obrázek 2.8: Hroty pro indentační zkoušku. a) Vickers, b) Berkovich, c) Knoop, d) kónický hrot d) Rockwell, e) Brinell.⁸

Vickersův test

Vickersův test se někdy také nazývá zkouška tvrdosti diamantovým hrotem. Diamantový indenter ve tvaru pyramidy o čtvercovém základu a specifických bočních úhlech je vtlačen definovanou silou do povrchu testovaného vzorku (viz obrázek 2.9), zde setrvá po určité době a poté je vyjmut. Úhlopříčky vtisku se poté změří a průměrná hodnota se použije pro výpočet tvrdosti, která je rovnocenná průměrné síle vztahené na aktuální jednotku plochy indenteru. Hodnota tvrdosti je vypočtena podle vztahu

$$HV F = 1,8544 \cdot F/d^2, \quad (2.8)$$

kde HV F je hodnota tvrdosti dle Vickerse při použité síle (vyjádřené jako hmotnost v kg, z níž je odvozena síla F), d je průměrná délka úhlopříček vtisku.



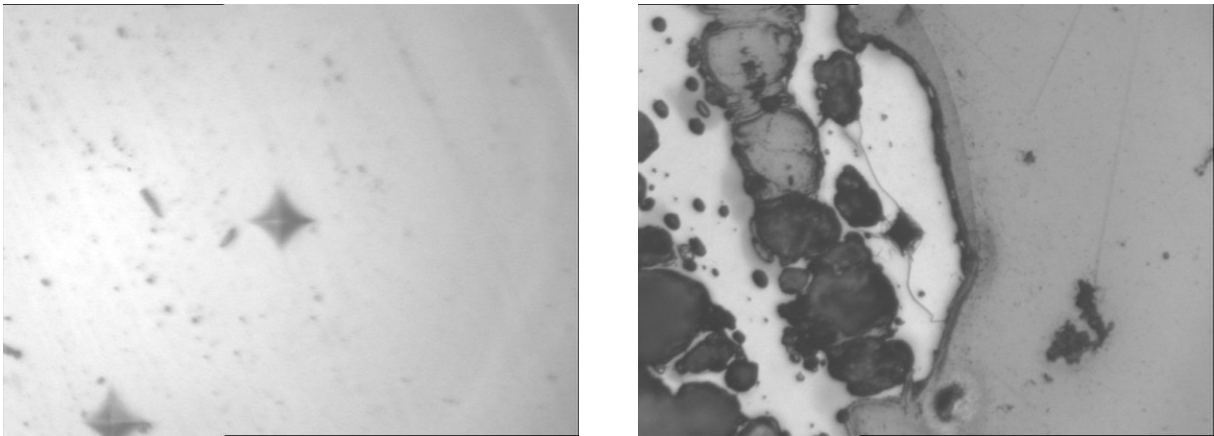
Obrázek 2.9: Vickersův test. (a) vtlačení indenteru, (b) detail vtisku Vickersova hrotu s úhlopříčkami.⁹

⁸zdroj <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Indenters.PNG>, [cit. 22.4.2011].

⁹zdroj http://www.shimadzu.com.br/analitica/catalogos/caract_materiais/microdurometros/c227-e024-duh-w211.pdf, [cit. 25.4.2011].

Pro účely testování pokročilých monolitických technických keramik (pokud není dohodnuto jinak) by měla být aplikovaná síla odvozena z hmotnosti 1 kg, tj. 9,81 N, tj. typ testu HV 1 [25]. Zatížení lze aplikovat v rozmezí 0,2–100 kg.

Pro získání více informací o zkoumaném materiálu je výhodné použít již zmíněnou instrumentovanou tvrdost, kde se snímá průběh zatížení a hloubky vniknutí indentoru jak v průběhu zatěžování, tak i v průběhu odlehčování. Ze zatěžovací křivky lze vyhodnotit jednak univerzální, též zvanou jako Martensovu tvrdost HM_S a indentační modul pružnosti E_{IT} . Vickersova tvrdost je stanovena běžným postupem z velikosti vpichu. Může se stát, že během indentace může dojít k poškození vpichu (testovaný materiál praskne, viz obrázek 2.10). Takový vpich poté nelze vyhodnotit.



Obrázek 2.10: Vpich diamantovým hrotem do matrice, vpravo ukázka poškozeného vpichu. Zvětšení obou vpichů je 600×.

Před testováním je nutné vzorek upravit tak, aby jeho podstava byla paralelní s povrchem, do něhož je prováděn vpich, nebo je možné využít speciálních přípravků. Zároveň je třeba, aby zmíněný povrch měl vysokou kvalitu povrchu, tj. nebyl poškrábán, neboť jakákoliv nerovnost může ovlivnit výsledek testu. Drsnost povrchu by měla být menší než $0,1 \mu\text{m Ra}$, což lze dosáhnout leštěním.

Martensova tvrdost

Martensova tvrdost HM_S je někdy také nazývána univerzální tvrdostí HU. Martensova tvrdost se určuje ze zatěžovací křivky indentačního testu a lze ji chápat jako funkci hloubky vtisku a může být vypočtena ze vztahu

$$HM = F_1 / (f_{IT} \cdot h_1^2), \quad (2.9)$$

kde F_1 je síla v okamžiku dosažení zatížení před prodlevou, f_{IT} je faktor indentoru (26,43 pro Vickersův hrot) a h_1 je indentační hloubka v okamžiku dosažení zatížení v mm před časovou prodlevou.

Univerzální tvrdost lze chápat jako tvrdost při maximálním zatížení a tomu odpovídající maximální hloubce vtisku [26]:

$$HU = F_{\max} / (f_{IT} \cdot h_{F_{\max}}^2), \quad (2.10)$$

2.3. HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ A JEJICH SLOŽEK

kde F_{\max} je maximální zatížení, f_{IT} je faktor indentoru (26,43 pro Vickersův hrot) a $h_{F_{\max}}$ je maximální hloubka vtisku.

Z gradientu křivky síla/indentační hloubka lze vypočítat Martensovu tvrdost HM_S pomocí vztahu

$$HM_S = (\Delta\sqrt{F}/\Delta h)^2/f_{IT}. \quad (2.11)$$

Jednotky u všech typů tvrdosti jsou v N/mm^2 (MPa).

Elastický indentační modul

Elastický indentační modul E_{IT} se také počítá ze zatěžovací křivky. Vztah pro výpočet je následující:

$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) \left[(1/E_r) - \left\{ (1 - \nu_i^2)/E_i \right\} \right], \quad (2.12)$$

kde ν_s je Poissonův poměr vzorku, ν_i Poissonův poměr indentoru (0,07 pro diamant), E_r je redukovaný modul indentačního kontaktu a E_i modul pružnosti indentoru ($1,14 \cdot 10^6$ pro diamantový indentor) v N/mm^2 (MPa).

2.3.3. Vlastnosti kompozitu

Vlastnosti kompozitů jsou dány kombinací objemových podílů vyztužujících komponent s vysokou pevností a tuhostí a matric s nižším modulem. Vlastnosti kompozitů jsou funkcí vlastností složek, jejich relativních množství, stejně tak jsou funkcí geometrie nespojitě fáze (tj. tvaru a rozměrů, distribuce a orientace) [4].

Některé vlastnosti kompozitních materiálů je možné určit pomocí tzv. směšovacího pravidla. Takto lze stanovit například hustotu a modul pružnosti na základě vlastností matrice a výtzuže. Hustota kompozitu může být stanovena pomocí následujícího vztahu:

$$\rho_c = \nu_m \cdot \rho_m + \nu_f \cdot \rho_f, \quad (2.13)$$

kde ν_m je objemový podíl matrice, ν_f objemový podíl vláken, ρ_m je hustota matrice a ρ_f je hustota vláken.

Modul pružnosti jednosměrného vláknového kompozitu zatíženého ve směru vláken může být stanoven na základě směšovacího pravidla následovně:

$$E_c = \nu_m \cdot E_m + \nu_f \cdot E_f. \quad (2.14)$$

Jeden z hlavních důvodů přidávání vyztužující fáze do keramické matrice spočívá ve snaze zvýšit její houževnatost. U klasických kompozitů s dlouhými vlákny se jako zhouževnatující mechanismus uplatňuje přenos napětí z matrice do výtzuže. Podmínkou přenosu je optimálně $2 \times$ větší modul pružnosti vláken a existence dostatečně silné vazby s matricí.

Keramické kompozity se skládají z křehkých materiálů a deformace při porušení je u matrice mnohem nižší než u vláken, a proto je vznik a šíření mikrotrhlin závislý na její odolnosti.

Keramické materiály postrádají narozdíl od kovů schopnost deformovat se plasty [10], proto u nich téměř neexistuje schopnost disipace energie pomocí vzniku plastické deformace a snadno dojde ke katastrofickému lomu. Snahou je zvýšit jejich odolnost proti

porušení prostřednictvím zhouževnatujících mechanismů, přičemž je výhodné aplikovat i více typů současně. Většina zhouževnatujících mechanismů využívá vlastností rozhraní mezi vláknem a matricí, které budou blíže popsány v části 2.3.4. Mezi základní mechanické vlastnosti kompozitních materiálů vyztužených dlouhými vlákny patří pevnost, lomová houževnatost a teplotní stabilita. V následujícím textu budou popsány metody stanovení těchto charakteristik.

Pevnost

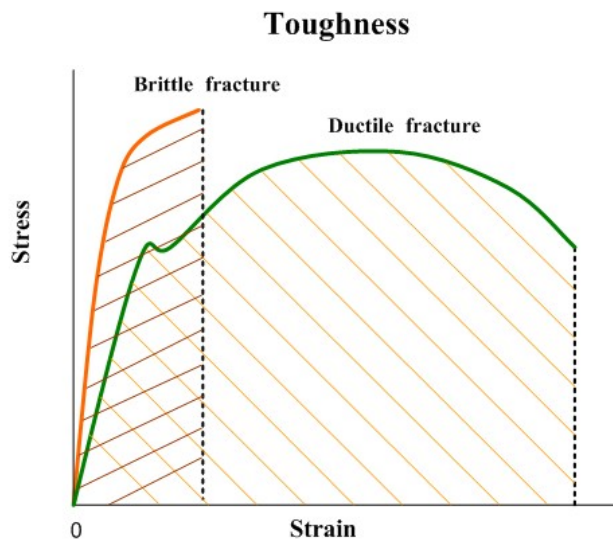
Pevnost je fyzikální vlastnost pevných látek vyjadřující jejich odolnost vůči vnějším silám. Rozlišují se pevnost v ohybu, tahu a stříhu. S pevností souvisí mez pevnosti σ_p , která je definována jako maximální hodnota normálového napětí σ_n , při které ještě není porušena celistvost materiálu. Počítá se jako podíl deformující síly F a kolmého průřezu S , na který tato síla působí nebo jako součin relativní deformace ϵ a konstanty materiálu E :

$$\sigma_n = F/S = \epsilon/E. \quad (2.15)$$

Pevnost v tahu

Nejběžnějším testem pro určení vlastností kompozitních materiálů je zkouška tahem. Slouží k stanovení modulu pružnosti a pevnosti a deformačních charakteristik jako je tažnost. Metoda vyžaduje přípravu vhodného zkušebního vzorku. Ten se upíná do přístroje a zkoušku lze provádět při různých podmínkách deformací a teplot [24].

Tahová křivka (obrázek 2.11) znázorňuje průběh odezvy napětí ve vzorku na deformaci (prodloužení) vyvolanou přístrojem. Na ose x je znázorněna deformace, kterou působíme na namáhaný materiál, na ose y se nachází deformace, která je odezvou namáhaného materiálu.



Obrázek 2.11: Závislost napětí na deformaci pro křehké (oranžově) a tvárné materiály (zeleně) [27].

2.3. HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ A JEJICH SLOŽEK

Deformace je definována vztahem

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (2.16)$$

kde l_0 je původní délka vzorku před zatížením. Napětí je definováno jako poměr aplikovaného zatížení F na původní průřez plochy vzorku:

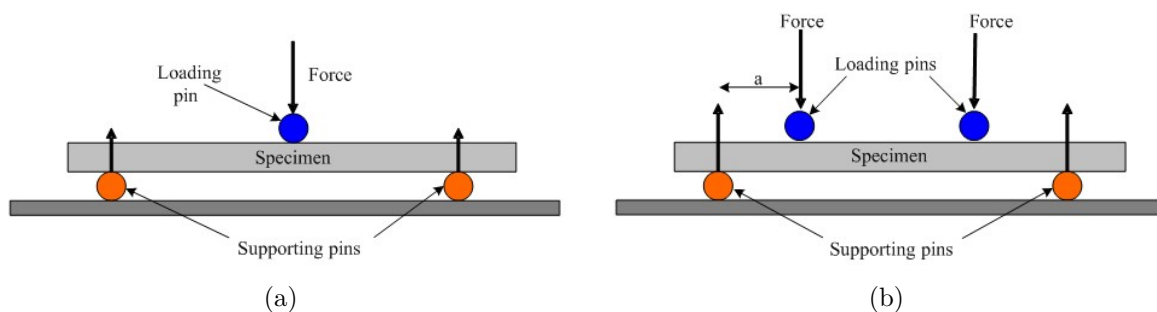
$$\sigma = \frac{F}{S_0}. \quad (2.17)$$

Z lineární části zatěžování lze stanovit hodnotu modulu pružnosti známého také jako Youngův modul pomocí Hookova zákona ve tvaru

$$\sigma = E \cdot \epsilon. \quad (2.18)$$

Pevnost v ohybu

Extrémně nízká plasticita keramických materiálů neumožňuje provádět měření modulu pružnosti klasickou tahovou zkouškou, ale provádí se u nich ohybový test [28]. Rozlišujeme dva druhy, a to třibodový (obrázek 2.12(a)) a čtyřbodový ohyb (obrázek 2.12(b)).



Obrázek 2.12: Ohybový test. (a) Třibodový ohyb, (b) čtyřbodový ohyb [28].

Při třibodové zkoušce je těleso podepřeno dvěma podpěrami a prohýbáno uprostřed ležícím protilehlým trnem tak dlouho, dokud se těleso nezlomí nebo deformace nedosáhne předem stanovené hodnoty. Při čtyřbodové zkoušce působí na těleso dva trny, které jsou umístěny v polovině vzdálenosti podpěrných trnů. Hodnoty pevností v ohybu jsou u této metody nižší, ale používá se častěji. Důvodem je rovnoměrné zatížení (průběh rozložení napětí) v celé délce zkušebního tělesa mezi zatěžovacími trny.

Lomová houževnatost

Důsledkem namáhání pevných materiálů je vznik trhliny. Rozlišujeme dvě fáze – její vznik a její šíření. V materiálech vykazujících plastickou deformaci dochází k absorpci energie plastickou deformací v okolí čela trhliny, a proto se šíří pomalu (stabilně).

Naproti tomu u materiálů, které mají jen velmi nízkou schopnost plastické deformace, a proto dokáží absorbovat jen malé množství energie, vzniká trhlina, která se rychle šíří, aniž je třeba zvyšovat zatížení (nestabilní šíření). Charakteristickým rysem je její kolmá

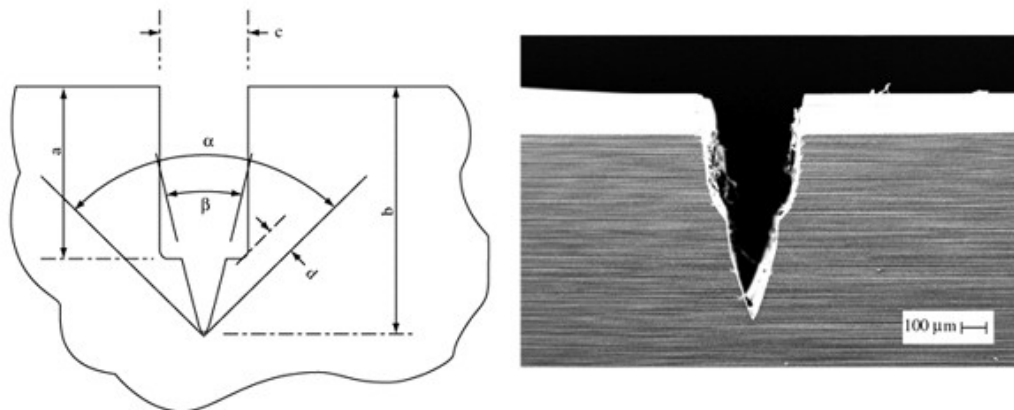
orientace vůči směru působícího napětí. Lomová plocha má rovinný, většinou krystalicky lesklý povrch, charakteristický pro křehké a jemnozrné materiály.

Schopnost materiálu odolávat vzniku trhlin se nazývá lomová houževnatost. Kvantitativním parametrem lomové houževnatosti určujícím maximální hodnotu napětí, kterou lze aplikovat na vzorek určité délky s trhlinou (vrubem) je faktor intenzity napětí K . V závislosti na směru namáhání a tloušťce vzorku se používají čtyři typy faktorů K_C , K_{IC} , K_{IIC} , K_{IIIC} [27]. Pro hodnocení keramických materiálů se využívá kritická hodnota faktoru intenzity napětí při rovinné deformaci K_{IC} . Měří se v jednotkách $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [27].

Lomovou houževnatost lze u křehkých materiálů určit mnoha způsoby, kam patří jak indentační, tak vrubové techniky. Jednotlivé techniky se navzájem liší jak obtížností přípravy, tak přesností dosažených výsledků. Pro kompozitní materiály je stanovení hodnoty lomové houževnatosti obtížné díky její závislosti na délce trhliny a lokální nehomogenitě materiálu. V principu se dají použít pouze techniky založené na využití vrubu.

SEVNB – Single-Edge-V-Notched Beam

Zkušební těleso ve tvaru trámečku je opatřeno vrubem ve tvaru písmene V s ostrou špičkou (viz obrázek 2.13), jíž se dosahuje ostřím žiletky s nanesenou diamantovou pastou. Tento vrub je použitelný pro široké spektrum materiálů [14].



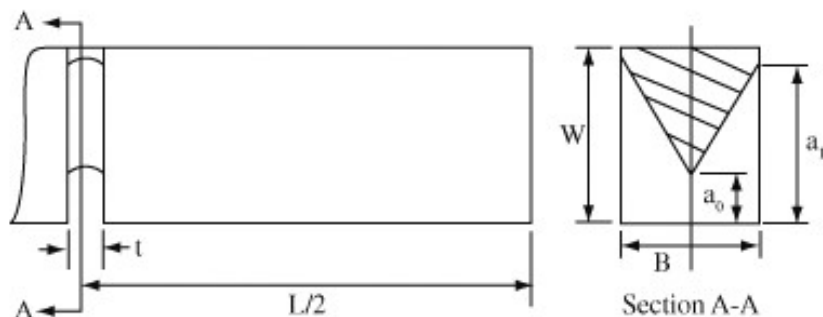
Obrázek 2.13: SEVNB – schéma vrubu, vpravo ukázka V vrubu v materiálu.¹⁰

CNB – Chevron Notch Beam

Chevronový vrub se připravuje dvěma zářezy ve vzájemném úhlu v jedné rovině (viz obrázek 2.14). Zbýlý průřez má tvar ostré špičky, odkud se může šířit trhlina polořízeným způsobem. Čelo trhliny se od ostré špičky rozšiřuje a to vede k nárůstu síly potřebné k udržení růstu trhliny. Tato zkouška využívá pomalého šíření trhliny, proto může být číselná hodnota houževnatosti odlišná od ostatních zkoušek, při nichž se trhlina šíří nestabilně z vytvořeného vrubu [14].

¹⁰zdroj <http://www.scielo.br/img/revistas/mr/v8n2/a04fig03.gif>, [cit. 23.4.2011].

2.3. HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ A JEJICH SLOŽEK



Obrázek 2.14: Schéma chevronového vrubu.¹¹

2.3.4. Vlastnosti rozhraní vlákno-matrice

Rozhraní mezi vláknem a matricí je vazebný povrch, v němž vzniká nespojitost některých parametrů obou fází. Tato nespojitost může být buď ostrá nebo pozvolná. V každém případě je to oblast, kde se mění materiálové vlastnosti jako je koncentrace prvků, krystalová struktura, modul pružnosti, hustota, koeficient teplotní roztažnosti apod.

Rozhraní je důležitou součástí kompozitů a společně s vlastnostmi výztuží a matric významně ovlivňuje výsledné chování kompozitu [7]. Vysvětlení, proč je rozhraní v kompozitu tak důležité, spočívá v tom, že rozhraní zaujímá podstatnou část vnitřního povrchu a umožňuje aktivaci některých zhouževnatujících mechanismů. Představme si vlákno ve tvaru válce uvnitř matrice. Povrch vlákna je stejně velký, jako je oblast rozhraní. Pakliže nepočítáme konce vlákna, lze napsat poměr povrchu vůči objemu vlákna jako

$$S/V = 2\pi r l / \pi r^2 l = 2/r, \quad (2.19)$$

kde r je poloměr vlákna a l je jeho délka. Z tohoto vztahu vyplývá, že čím vyšší je plocha vlákna (nebo plocha rozhraní), tím menší je poloměr vlákna (vztaženo na jednotku objemu). Je tedy důležité, aby vlákna neobsahovala vady, neboť tyto mohou nepříznivě ovlivnit vlastnosti rozhraní. Rozhraní je důležitým prostředníkem při přenosu působícího napětí z matrice do vlákna [7]. Toto rozhraní – přesněji mezifázová oblast – se skládá ze dvou blízkých povrchů vlákna a matrice a vrstvy nebo vrstev materiálu existujícího mezi těmito dvěma povrchy. Základní úvahy se zabývají schopností matrice smáčet vlákno a typem vazby mezi těmito dvěma komponentami. Této vlastnosti se obecně říká smáčivost.

Smáčivost je schopnost kapaliny rozprostřít se na tuhém povrchu. Lze charakterizovat pomocí smáčecího úhlu. Ten se dá vypočítat pomocí Youngovy rovnice (2.20):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta, \quad (2.20)$$

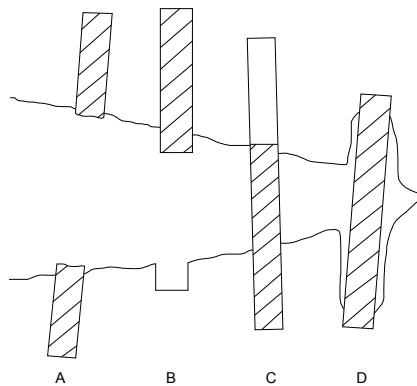
kde γ je specifická povrchová energie a indexy označují rozhraní *pevná látka/plynné prostředí* (SV), *kapalně prostředí/pevná látka* (LS) a *kapalně/plynné prostředí* (LV).

Vlastnosti rozhraní lze do jisté míry ovlivnit povrchovou úpravou povrchu vláken. V keramických kompozitech vzniklých z polymerních prekurzorů ale dochází během jejich přeměny ke smrštění matrice. To může mít za následek snížení efektu povrchové úpravy.

¹¹zdroj <http://www.scielo.br/img/revistas/mr/v9n2/29608f3.gif>, [cit. 23.4.2011].

Na rozhraní mezi vláknem a matricí se uplatňuje řada mechanismů, při nichž dochází k disipaci energie šířící se trhliny. Následkem disipace je zlepšení vlastností celého kompozitu. Mezi nejběžnější zhouževnatující mechanismy patří vznik mikrotrhlin v matrici, vzájemné odtrhávání vláken a matrice vedoucí k výchylce trhliny a vytahování vláken (viz obrázek 2.15). Zhouževnatujícím mechanismem je i fázová transformace [7, 29].

Přenos napětí záleží na vlastnostech matrice, vlákna a na jejich rozhraní. Tyto vlastnosti určují, jaké množství výztuže o daném aspektním poměru vlákna lze vložit do kompozitu [10]. U částicových keramických kompozitů dochází ke zvýšení lomové houževnatosti obvykle aktivací vyztužujících mechanismů. U dlouhovláknových kompozitů lze pozorovat nárůst odolnosti vůči vzniku trhliny. Hlavní příčinou zpevnění je aktivace tzv. pull-out mechanismu, kdy dochází k disipaci energie a doprovází ho mechanismus přemostění trhliny [30].



Obrázek 2.15: Zhouževnatující mechanismy: A) lom vlákna, B) trhlina obcházející vlákno, C) vytahování vláken, D) odtrhávání vláken od matrice [14].

Odklon trhliny

K tomu, aby se trhlina mohla šířit, je zapotřebí energie. Nejjednodušší je trhlina v přímém směru, neboť takto vzniklý povrch má nejmenší možnou plochu a spotřeba energie je minimální. Tímto způsobem se šíří trhlina v monolitických a skelných materiálech, které mají nízkou lomovou houževnatost. Pro tyto materiály je typická hladká lomová plocha bez viditelných překážek.

Polykrystalické látky mají houževnatost vyšší, neboť obsahují rozličně orientovaná zrna a trhlina se nemůže šířit přímo. Narazí-li na překážku, pokračuje cestou nejmenšího odporu, tzn. tak, aby energie šíření byla co nejmenší. Vzniká nový povrch, který je poměrně členitý a pro jeho vytvoření je třeba více energie. To je podstatou zhouževnatujícího mechanismu, lomová houževnatost se zvyšuje.

Houževnatost je závislá na mikrostruktuře materiálu, ale také na objemu a tvaru částic – u kulovitých částic narůstá dvojnásobně, u vláken až čtyřnásobně [14]. Důležitou podmínkou fungování tohoto mechanismu je slabá vazba mezi vláknem a matricí – trhlina se šíří rozhraním, čímž se snadno vychýlí z původního směru [7].

2.3. HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ A JEJICH SLOŽEK

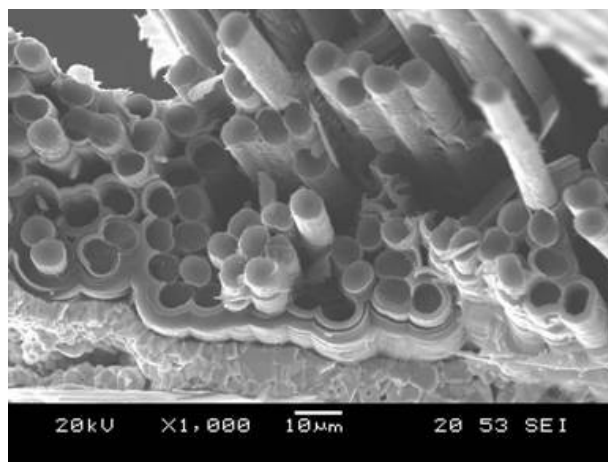
Přemostění trhliny vláknem

Zhouževnatující mechanismus, který brání otevírání trhliny. Nejvíce se uplatňuje u kompozitů s dlouhými vlákny, ale také u keramiky zpevněné whiskery nebo částicemi.

Při zatížení se trhlina šíří matricí, ale vlákna v blízkosti čela trhliny jsou dostatečně tuhá a pevná. Koncentrace napětí na čele trhliny se zmenší a šíření trhliny se zpomalí nebo zcela zastaví. Dodáním další energie dojde k vytažení, prodloužení nebo přerušení vláken a teprve pak se trhlina šíří dál. Při přemostění nastává prodloužení tvárné fáze a tím lze zabránit otevření trhliny.

Mechanismus vytahování vláken (Pull-out)

Nejčastěji ho pozorujeme u vláknových kompozitů a často je doprovodným mechanismem při přemostění trhliny. Vlákna, případně whiskery, mají vysokou příčnou houževnatost, která způsobuje šíření trhliny podél výztuže napříč rozhraním [7]. Během otevírání trhliny pak dochází k vytahování vláken (viz obrázek 2.16), částic nebo zrn z okolní matrice [10], případně k dalšímu namáhání výztuže [7]. Část energie se spotřebuje při přerušení vazeb a při tření vláken, což objasňuje nárůst lomové houževnatosti.



Obrázek 2.16: Mechanismus pull-out (SEM).¹²

Stínění trhliny

Stínění trhliny je vyvoláno změnou napětí uvnitř struktury materiálu. Může ho vyvolat buď lokální snížení napětí způsobené přítomností mikrotrhlin, nebo plastická deformace v okolí čela trhliny. Nejvýznamnějším zhouževnatujícím mechanismem tohoto typu je fázová přeměna, která nastává dodáním energie z šířící se trhliny.

Zhouževnatění mikrotrhlinami

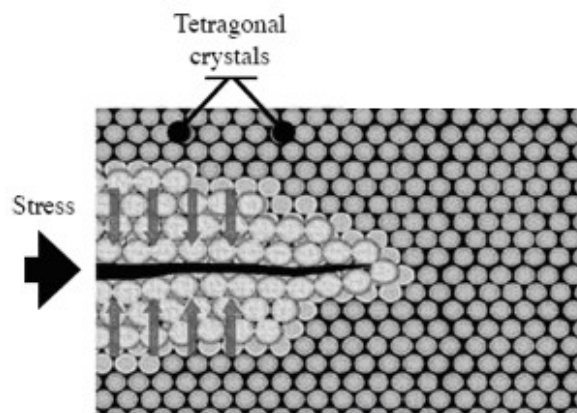
Jeden ze zhouževnatujících mechanismů fungující na principu rozptýlení postupující trhliny v mnoha dalších mikrotrhlinách. V materiálu se záměrně vytvoří velmi malé trhliny,

¹²zdroj http://www.ultramet.com/fiber_interface_scanning.html, [cit. 22.4.2011].

které nejsou schopny se samy dále šířit. Trhlina, která narazí na shluk mikrotrhlin, se v nich poté rozloží.

Zhouževnatění pomocí fázové transformace

Pokročilé materiály využívající tento typ zhouževnatění se souhrnně označují jako transformačně zpevněná keramika. Nejznámějším zástupcem transformačně zpevněné keramiky jsou materiály na bázi ZrO_2 , které využívají přeměnu metastabilní tetragonální modifikace na monoklinickou. Princip zhouževnatění spočívá ve využití napětí trhliny působící na částice ZrO_2 k jejich přeměně na stabilnější modifikaci. Fázová transformace je doprovázená zvětšením částic a tato objemová změna má za následek uzavření čela trhliny (viz obrázek 2.17).



Obrázek 2.17: Zhouževnatění pomocí fázové transformace [29].

3. Cíle práce

Obsahem této práce je studium mechanických charakteristik a lomového chování jak vývojových matric připravených pyrolýzou z polymerní matrice, tak i výsledného kompozitního materiálu vyztuženého keramickými vlákny Nextel 720 s cílem optimalizovat rozhraní vlákno-matrice kompozitu.

Materiál matric i kompozitů byl dodán v rámci spolupráce s ÚSMH a ÚMCH AV ČR. Jedná se o vývojový materiál určený pro vysokoteplotní aplikace.

Na základě literární rešerše a s ohledem na výše uvedené požadavky hlavního cíle práce optimalizovat rozhraní vlákno-matrice vhodnou volbou polymerního prekurzoru matrice byly stanoveny následující dílčí cíle práce.

- Zvolit vhodnou metodu pro charakterizaci vývojových materiálů matric s ohledem na jejich chování za zvýšených teplot.
- Na základě získaných mechanických vlastností s přihlédnutím k mikrostruktuře doporučit vhodné kandidáty pro výrobu kompozitů.
- Stanovit základní mechanické vlastnosti výsledných kompozitů a poukázat na další možnosti optimalizace.

4. Experimentální část

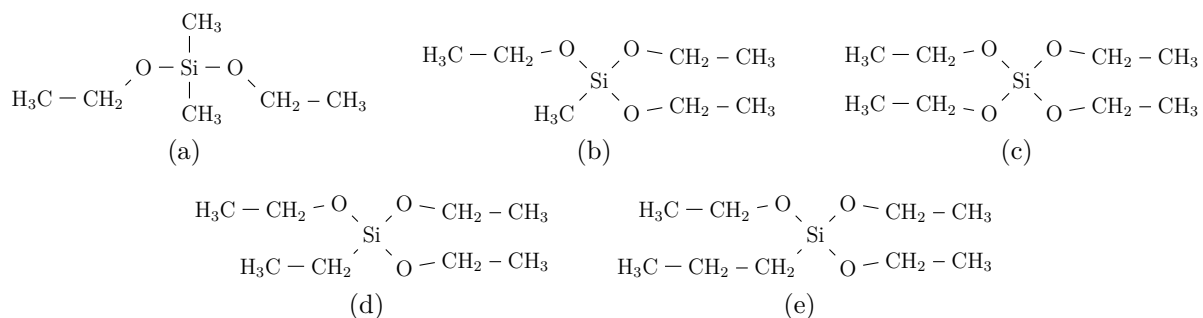
V této části práce je popsán experimentální materiál, jeho příprava, dále jsou uvedeny metody, které byly využity jak pro charakterizaci vývojových typů matic, tak i výsledných kompozitů vyztužených vlákny. Mezi stěžejní metodiky sloužící k výběru optimální matrice patřily instrumentované zkoušky tvrdosti dle Vickerse, modulu pružnosti, fraktografická analýza poškození a studium mikrostruktury. Kompozitní materiály byly podrobeny jak charakterizaci mikrostruktury, tak i měření modulu pružnosti a lomové houževnatosti za různých teplot. V neposlední řadě byly pozorovány lomové plochy s cílem stanovit efektivitu zhouževnatujících mechanismů.

4.1. Materiál

V experimentu byly použity vzorky matic a kompozitů připravených na ÚSMH AV ČR v Praze. Použitá vlákna jsou komerční, proto nebyla dále zkoumána. Základní vlastnosti udává výrobce a jsou dostupné online¹.

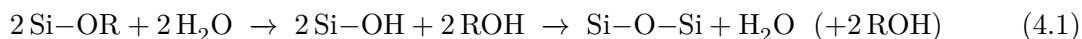
4.1.1. Matrice

Matrice je svým chemickým složením oxykarbid křemíku SiOC. Je to tvrdý skelný materiál, který je strukturně blízký jak oxidu křemičitému SiO₂, tak karbidu křemičitému SiC. SiOC se těší značnému zájmu díky svým mechanickým vlastnostem, žáruvzdornosti a viskoelastickému chování za zvýšených teplot. V porovnání s SiC má lepší odolnost vůči oxidaci, navzdory obsahu uhlíku. Je to způsobeno mnohem efektivnější povrchové pasivací oxidem křemičitým. Přitažlivým rysem je jeho snadná dostupnost pyrolýzou siloxanových pryskyřic.



Obrázek 4.1: Chemické vzorce alkoxy silanů. (a) diethoxydimethylsilan, (b) trimethoxymethylsilan, (c) tetraethoxysilan, (d) triethoxyethylsilan, (e) triethoxypropylsilan.

Prekurzor pro výrobu matrice je připraven reakcí monomerů alkoxy silanů (viz obrázek 4.1) s vodou. Jedná se o kysele katalyzovanou hydrolyzu s následnou kondenzací. Reakce je katalyzována kyselinou sírovou a alkoxy silanové skupiny reagují za vzniku silanolových skupin. Ty pak následně reagují mezi sebou za vzniku Si–O–Si a vody:



¹http://www.thermostatic.com/3m_720.shtml

4.1. MATERIÁL

Tuto reakci lze uskutečnit i s polovičním množstvím vody, ale v tom případě dojde pouze k poloviční hydrolyze a následná kondenzace probíhá reakcí hydrolyzovaných monomerů s nezreagovaným zbytkem:

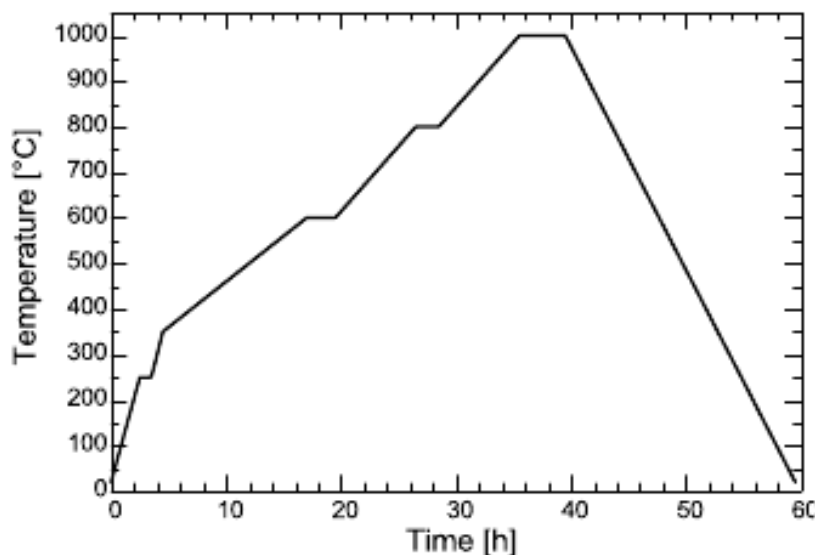


Výsledný produkt je stejný, jako při použití plného množství vody, s tím rozdílem, že kondenzace probíhá pomaleji. Předpokládá se, že právě rychlost síťování má vliv na vlastnosti matric a proto je množství vody velmi důležitým faktorem při přípravě prekurzorů.

V obou případech reakcí vzniká alkohol, který se ze směsi odpařuje. Současně vzniká voda, která se odpařuje také a je strhávána těkavějším alkoholem.

Příprava probíhala na ÚMCH AV ČR v Praze následujícím způsobem: byly smíšeny dva monomery společně s vodou a katalyzátorem H_2SO_4 , který tvořil 4 hm. % reakční směsi. Poté následovalo míchání bez zahřívání nebo za zvýšené teploty a reakce byla ukončena neutralizací katalyzátoru pomocí NaHCO_3 . Nakonec bylo k výsledné směsi přidáno 50 hm. % toluenu, který prodlužuje skladovatelnost produktu.

Byla připravena série matric o různém poměru výchozích monomerů. Všechny matrice včetně referenční M 130 (Lučební závody Kolín) byly pyrolyzovány v ochranné argonové atmosféře. První vytvrzení s uvolňováním plynů bylo provedeno při teplotě 250 °C, následovalo zvýšení teploty s výdrží na 600 °C a 800 °C, aby nedošlo k poškození vzorků rychlým uvolňováním plynů. Teplotní profil pyrolýzy je znázorněn na obrázku 4.2.



Obrázek 4.2: Teplotní profil pyrolýzy polysiloxanových matric [31].

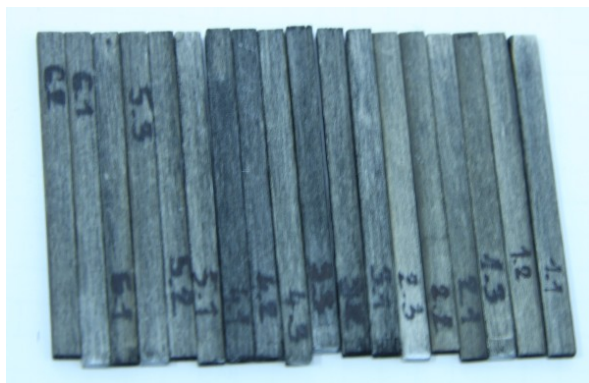
Ze všech pryskyřic vznikl pyrolýzou SiOC amorfni střepek (viz obrázek 4.3), který byl následně použit pro hodnocení vlastností. Snahou bylo zjistit tepelnou stabilitu všech vzorků, proto byly vystaveny dlouhodobě teplotám od 1100 °C do 1500 °C po dobu 100 h. Zároveň byly pozorovány hmotnostní ztráty během tepelné expozice. Takto připravené vzorky matric byly studovány v rámci této práce.



Obrázek 4.3: *SiOC* – polysiloxanová pryskyřice po pyrolýze [31].

4.1.2. Kompozity

Kompozity byly připraveny technikou wet winding, namáčením vláken Nextel 720 do polysiloxanové pryskyřice na ÚSMH AV ČR Praha. Vzniklé prepregy byly pyrolyzovány v kovové formě při teplotě 1000 °C v ochranné argonové atmosféře a byl použit stejný teplotní profil jako v případě přípravy matic. Během pyrolýzy došlo k částečnému smrštění matrice (20–30 %) a uvolnění plynných látek. Výsledné trámečky jsou zobrazeny na obrázku 4.4.



Obrázek 4.4: Vyrobené kompozitní trámečky.

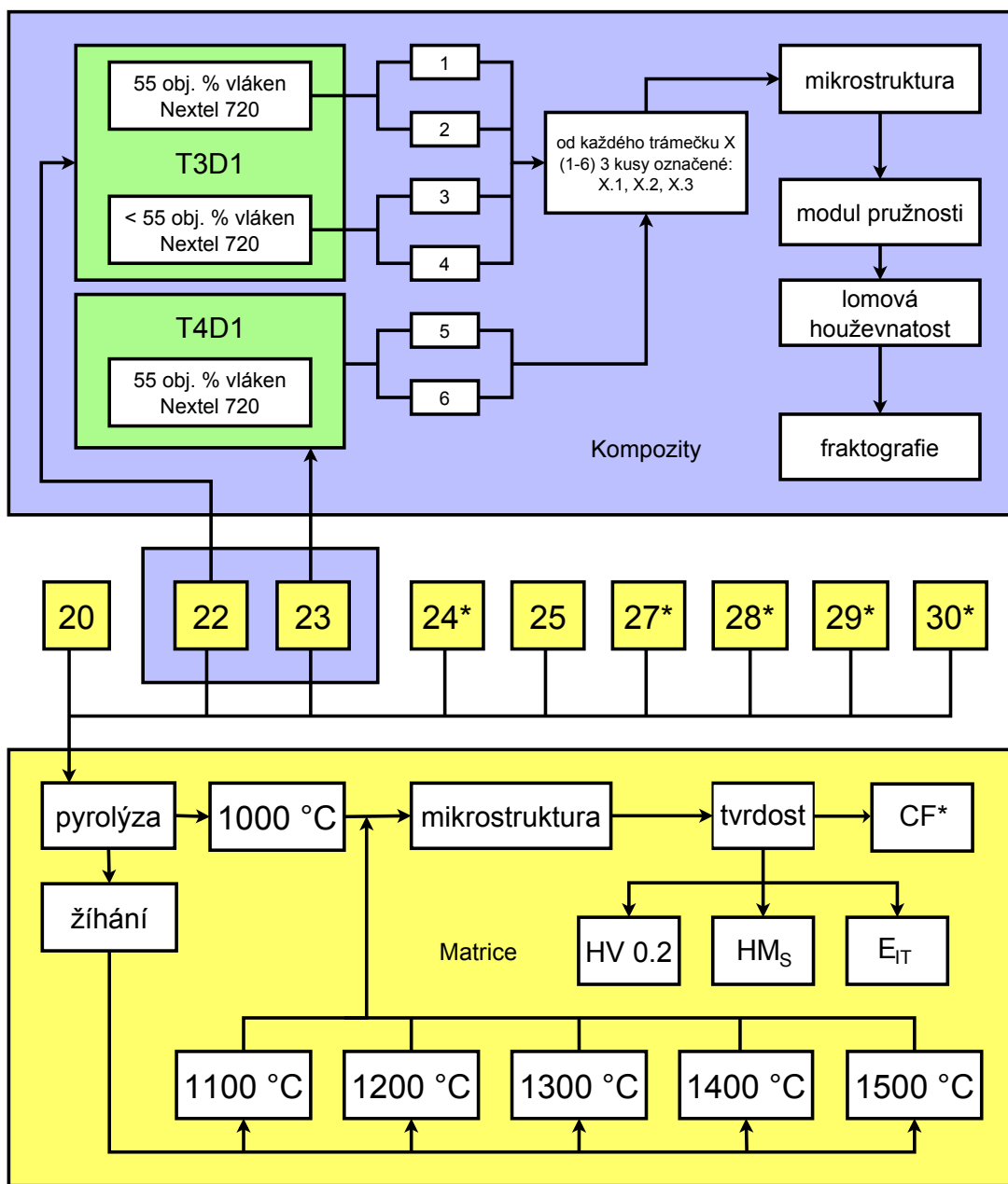
4.2. Návrh experimentu

Experimentální práce byly rozděleny do dvou dílčích na sebe navazujících úloh. V první fázi byla vybírána optimální matrice pro výrobu dlouhovláknového jednosměrného kompozitu a v druhé fázi byly charakterizovány připravené kompozity. Celkové schéma návrhu experimentu je znázorněno na obrázku 4.5.

4.2.1. Příprava vzorků

Pro potřeby charakterizace matic bylo nutné provést celou řadu dílčích úkonů, od vybrání vhodných zkušebních vzorků, jejich setřídění, označení a zalití do polymerní formy epo-

4.2. NÁVRH EXPERIMENTU

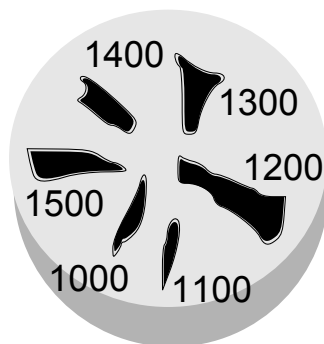


Obrázek 4.5: Celkové schéma experimentu.

xidovou pryskyřici pro usnadnění manipulace, až po důslednou přípravu povrchu, která byla vzhledem k použité technice charakterizace stěžejní operací.

Pro optimalizaci rozhraní vlákno-matrice u vyvíjených kompozitů byla připravena celá řada materiálů matric o různých poměrech výchozích monomerů. Matrice byly následně vystaveny teplotám od 1100 °C do 1500 °C po dobu 100 h. Vzorky materiálů matric byly dodány ve dvou sériích, proto některé experimenty byly provedeny pouze u druhé série, kde byla daná technika k dispozici. Vzorky byly očíslovány podle jejich poměru výchozích složek čísky 20–30 (první skupinu tvořily vzorky 20, 22, 23 a 25, druhou vzorky 24 a 27–

30, ty jsou na obrázku 4.5 označeny *). Vzorky 21 a 26 byly z měření vyřazeny, protože vykazovaly vlastnosti nevyhovující pro další měření.



Obrázek 4.6: Schéma uspořádání vzorků v zalévací epoxidové pryskyřici.

Do jednoho kusu montážní epoxidové pryskyřice byly zalaty vzorky o stejném poměru výchozích monomerů a různých teplot, jimž byly vystaveny, včetně vzorku pyrolyzovaného při 1000 °C. (Př.: odlitek s matricemi o poměru 1:4 (trimethoxymethylsilan : diethoxydimethylsilan) obsahoval matrice vystavené teplotám 1100, 1400 a 1500 °C – matrice při teplotách 1200 a 1300 °C nebylo možné dále použít). Vzorky byly umístěny tak, aby jejich delší strana byla kolmá k rovině výbrusu (viz obrázek 4.6). Tento postup byl zvolen s ohledem na zajištění dostatečného množství materiálu pod vpichem u zkoušky tvrdosti. Všechny vzorky byly řádně označeny, aby nedošlo k záměně.

Tabulka 4.1 shrnuje označení, složení a poměr výchozích komponent vzorků.

Tabulka 4.1: Přehled složení a poměru komponent vzorků.

Vzorek	Složení	Poměr	Označení
20	T,D	2:1	T2D1
21	Q,D	1:2	Q1D2
22	T,D	3:1	T3D1
23	T,D	4:1	T4D1
24	Q,D	1:4	Q1D4
25	Q,D	1:3	Q1D3
26	TET,D	2:1	TET2D1
27	TPR,D	2:1	TPR2D1
28	T,D	1:1	T1D1
29	T,D	1:2	T1D2
30	T,D	1:4	T1D4

Legenda:

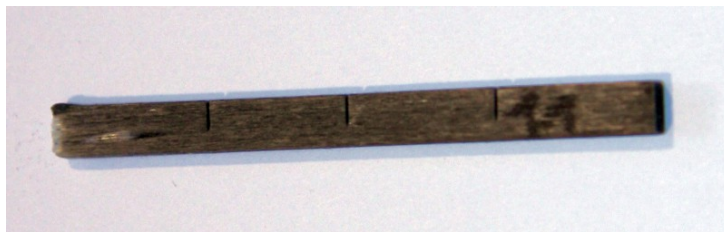
T – triethoxymethylsilan, D – diethoxydimethylsilan, Q – tetraethoxysilan, TET – triethoxyethylsilan, TPR – triethoxypropylsilan.

4.2. NÁVRH EXPERIMENTU

Kompozity byly vyrobeny v podobě dlouhých tyčinek (cca 150 mm) čtvercového průřezu o nominálních rozměrech $3 \times 4 \text{ mm}^2$ v počtu šesti kusů. První dva trámečky byly složeny z trimethoxymethylsilanu a diethoxydimethylsilanu v poměru 3:1 (matrice č. 22), další dva měly stejný poměr výchozích monomerů, ale menší objemový zlomek vláken a poslední dva vzorky vycházely svým složením ze stejných výchozích monomerů, pouze se lišily poměrem, a to 4:1 (matrice č. 23) s větším objemovým podílem vláken.

4.2.2. Dělení

Vyrobené trámečky kompozitů bylo nezbytné rozdělit na tři menší trámečky tak, aby bylo možné provádět zkoušky. Z toho bylo odvozeno také číslování – první číslice znamená číslo původního trámečku, druhá pak pořadí, např. 3.2 je prostřední kus trámečku č. 3. K rozřezání vzorků byla použita kotoučová pila ISOMET 5000 (výrobce Buhler, USA) s diamantovým kotoučem o průměru 127 mm a tloušťce 0,6 mm, řezné podmínky – rychlost 4000 ot./min, rychlost posuvu 1,2 mm/min. Do každého takto připraveného trámečku byly vyříznuty tři vruby typu chevron pro zkoušku lomové houževnatosti. K tomuto účelu byla opět použita pila ISOMET 5000 s tím rozdílem, že byl použit speciální držák vzorků umožňující provedení dvou řezů ve stejné rovině pod zvoleným úhlem. Vruby byly vyřezány tenkým diamantovým kotoučem o průměru 76 mm a tloušťce 0,15 mm při řezných podmínkách 4000 ot./min a posuvu 3 mm/min. Ukázka trámečku opatřeného vruby je na obrázku 4.7.



Obrázek 4.7: Ukázka trámečku opatřeného vruby.

Následující tabulka 4.2 popisuje složení matrice a označení jednotlivých vzorků připravených z tyčinek kompozitu.

Tabulka 4.2: Označení vzorků kompozitů a odpovídající složení matrice.

T3D1, ≈ 55 obj. %		T3D1, < 55 obj. %		T4D1, ≈ 55 obj. %	
Vzorek	Matrice	Vzorek	Matrice	Vzorek	Matrice
1.1	T3D1	3.1	T3D1	5.1	T4D1
1.2	T3D1	3.2	T3D1	5.2	T4D1
1.3	T3D1	3.3	T3D1	5.3	T4D1
2.1	T3D1	4.1	T3D1	6.1	T4D1
2.2	T3D1	4.2	T3D1	6.2	T4D1
2.3	T3D1	4.3	T3D1	6.3	T4D1

4.2.3. Zalévání

Nejprve bylo třeba vzorky zafixovat do správné polohy, aby se při zalití pryskyřicí nepohnuly. Jako podložka byla vybrána hliníková fólie, která byla oříznuta na rozměry dna zalévací formy. Na folii se pak přilepovaly vzorky stejného složení, ale různých teplot expozice, jíž byly vystaveny (obrázek 4.8).



Obrázek 4.8: Zalité vzorky po vyjmutí z formy – pohled shora.

Hliníková podložka se vzorky byla poté vložena do silikonové formy. Zalévací hmotou byla dvousložková směs ze soupravy SpeciFix-20 Kit, s iniciátorem tvrzení v poměru 26 objemových dílů epoxidové pryskyřice a 5 obj. dílů iniciátoru. Zalévání připravenou směsí probíhalo pozvolna, aby nevznikaly bubliny a vzduch uvolněný z materiálů mohl vystoupat k povrchu rychleji. Zalité vzorky byly vytvrzovány za pokojové teploty po dobu 24 hodin. Jakmile zalévací hmota vytvrdila, byly vzorky vyjmuty z formy a odstraněna fólie.

4.2.4. Broušení

Broušení bylo prováděno na laboratorní brusce Kompakt 1031 (MTH, ČR). Nejprve byly obroušeny hrany tak, aby nedošlo ke zranění nebo poškození brusného, respektive leštícího kotouče. Dále byly obroušeny zbytky hliníkové fólie a nerovnosti protilehlého povrchu tak, aby byl paralelní k rovině výbrusu. Broušení probíhalo na kotouči o zrnitosti diamantových zrn 100–50 a 20–10 μm vázaných v kovové matici.

4.2.5. Leštění

K leštění bylo využito stejného zařízení jako v případě broušení, pouze byly použity leštící kotouče MD Dur, diamantová suspenze DP – Suspension P a smáčedlo Lubricant blue (Struers, Dánsko).

4.3. POZOROVÁNÍ

Velikost zrna použitých diamantových suspenzí byla 9, 6, 3 a 1 μm . Pro každou suspenzi se použil vlastní kotouč, aby nedocházelo k poškrábání částicemi z předchozího kroku leštění. Leštění probíhalo tak dlouho, aby zmizely rýhy vytvořené v předcházejícím kroku. Před přechodem na menší zrnitost byl vzorek důkladně omyt a tím zbaven všech zplodin leštění. Otáčky kotouče se pohybovaly od 100 do 200 otáček za minutu. Na obrázku 4.9 je uvedena ukázka vyleštěného povrchu matrice.



Obrázek 4.9: *Povrch pryskyřice po vyleštění suspenzí 1 μm . Zvětšení 1200 \times (zorné pole 256 \times 192 μm).*

4.3. Pozorování

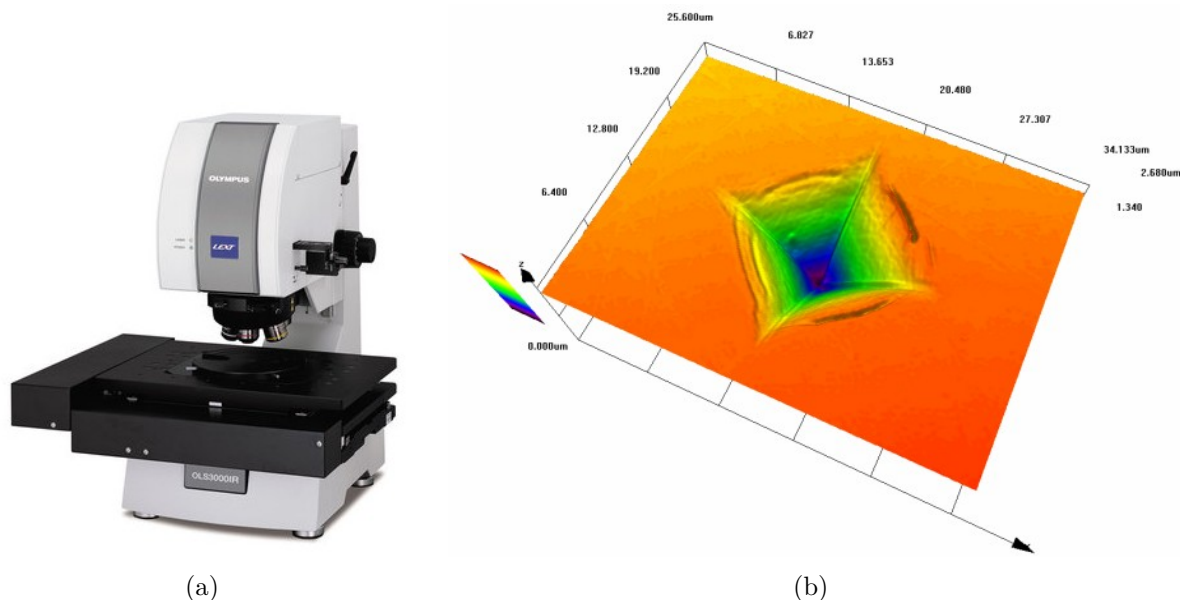
Všechny připravené výbrusy byly pozorovány a následně dokumentovány pomocí světelné mikroskopie. Vtisky indentoru ze zkoušky tvrdosti, respektive lomové plochy, byly pozorovány pomocí světelné, konfokální a elektronové mikroskopie.

4.3.1. Světelná mikroskopie

Světelná mikroskopie byla zvolena jednak ke kontrole povrchu v průběhu přípravy výbrusů, tak i k dokumentaci mikrostruktury a získání velikosti vtisků po zkoušce tvrdosti dle Vickerse. Pro tyto účely byla použita řada metalografických mikroskopů s inverzním uspořádáním Olympus GX51. Na nepravidelných kusech matrice bylo třeba zvolit nejvhodnější plochy pro potřeby měření ještě před zalitím vzorku do pryskyřice, což bylo provedeno na stereomikroskopu Olympus Z61 (Japonsko). Později byla pomocí světelné mikroskopie a kamery pořízena fotodokumentace vpichů Vickersova indentoru.

4.3.2. Konfokální mikroskopie

K dokumentaci výbrusů, lomových ploch a především k 3D rekonstrukci povrchu vzorků byl využit konfokální mikroskop. Na přístroji byla provedena analýza vpichů po indentační zkoušce dle Vickerse a získané hodnoty velikostí vpichů byly použity pro kontrolní výpočet tvrdosti pryskyřic (viz Vickersův test v části 2.3.2) dle normy [25]. Ukázka zařízení je na obrázku 4.10(a) a ukázka rekonstruovaného povrchu na obrázku 4.10(b).



Obrázek 4.10: *Konfokální mikroskopie. (a) Olympus LEXT OLS 3100 s AFM modulem², (b) 3D rekonstrukce vpichu pomocí dat získaných z konfokálního mikroskopu.*

4.3.3. Elektronová mikroskopie

Lomové plochy kompozitů po zkoušce lomové houževnatosti byly pozorovány jednak světelnou mikroskopií za účelem stanovení počáteční hloubky vrubu (viz obrázek 4.14(a) v části 4.4.4), tak i pomocí elektronové mikroskopie. Tato technika byla použita díky poskytnuté velké hloubce ostrosti, která umožnila pozorovat i velmi reliéfní lomové plochy. Z důvodu nevodivosti připravených kompozitů bylo potřeba před zahájením pozorování lomové plochy opatřit tenkou vrstvou uhlíku. Pozorování bylo prováděno na elektronovém řádkovacím mikroskopu JEOL 6460 (Japonsko).

4.4. Charakterizace

4.4.1. Hustota

Hustota vzorků matic po pyrolýze byla měřena v průběhu výroby a následně i tepelné expozice na ÚSMH AV ČR. Hustota kompozitů byla měřena pro potřeby stanovení modulu pružnosti za využití Archimédova zákona a byla vypočtena dle [32] z dat naměřených pomocí analytických vah Denver Si-234 a soupravy Density kit (viz obrázek 4.11). Vzorky byly zváženy nejprve za sucha a následně ponořené do vody, poté co byl vytlačen vzduch z otevřených pórů. Při vážení ponořených vzorků byla zaznamenávána také teplota vody.

Hustota byla vypočtena ze vzorce

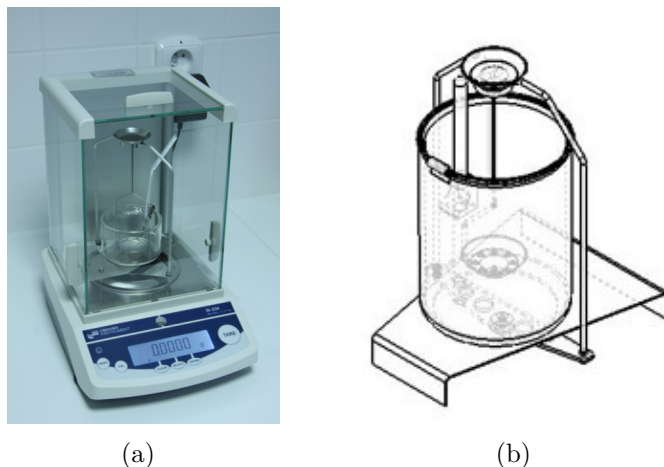
$$\rho_c = \frac{m_{\text{air}}}{(m_{\text{air}} - m_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.3)$$

²zdroj http://www.olympus.co.uk/corporate/images/OLS3000IRAS_rdax_85x93.jpg, [cit. 26.4.2011].

4.4. CHARAKTERIZACE

kde ρ_c je hustota kompozitu ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), m_{air} je hmotnost kompozitů za sucha (g), $m_{\text{H}_2\text{O}}$ je hmotnost kompozitů po ponoření do vody a vytlačení vzduchových bublin (g) a $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ je hustota vody při dané teplotě ve $^{\circ}\text{C}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

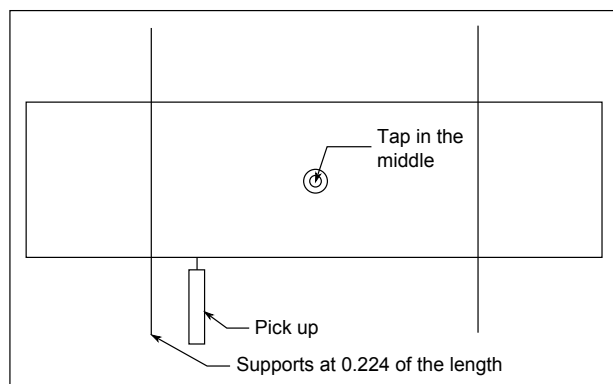
Vypočtená hustota byla použita při výpočtu modulu pružnosti pomocí programu GSData.



Obrázek 4.11: (a) Analytické váhy se soupravou pro měření hustoty, (b) schéma soupravy.³

4.4.2. Elastické vlastnosti

Elastické vlastnosti kompozitů byly měřeny nedestruktivní frekvenční metodou snímání elasticko-akustické emise. Vzorek se umístil na podstavec s podpěrami v předepsané vzdálenosti (viz obrázek 4.12) a byl rozezníván kladívkem. Úder vybudil vlastní frekvence, které byly zaznamenány pomocí akustického mikrofону přístroje GrindoSonic MK5i (J.W. Lemmens, Inc., Belgie). Z hodnot zjištěné frekvence, rozměrů, hmotnosti a stanovené hustoty kompozitů byl v programu GSData vypočten modul pružnosti.



Obrázek 4.12: Schéma umístění podpěr a snímače [33].

³zdroj http://store.dynamicscales.com/images/adam_equipment/density.jpg, [cit. 26.4.2011].

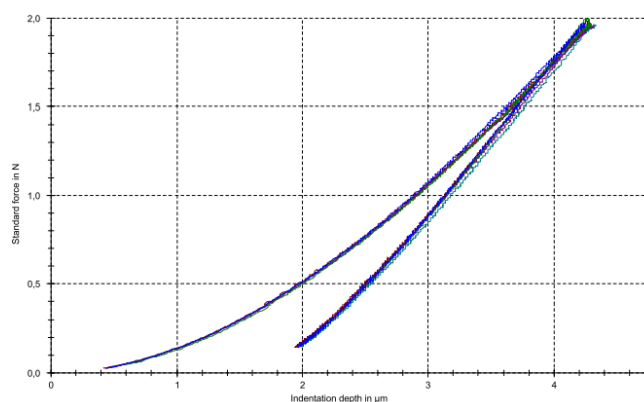
4.4.3. Tvrdost – Instrumentovaná tvrdost

Tvrdost matric byla změřena instrumentovaným tvrdoměrem vestavěným ve zkušebním stroji Zwick Z2.5 s tvrdoměrnou hlavou ZHU0.2, který je vidět na obrázku 4.13(a). Místo pro vpich bylo vybráno opticky za použití objektivu se zvětšením $60\times$ a zvětšením optické soustavy $10\times$. Nad zvolenou oblast se ručně nastavila tvrdoměrná hlava s hrotem dle Vickerse.

Rychlost přibližování hrotu do kontaktu s povrchem byla $0,1\text{ mm/min}$, další zatěžování probíhalo v režimu řízení síly a to $0,25\text{ N/s}$. Maximální síla byla $1,961\text{ N}$. Hrot setrval v zatíženém stavu 2 vteřiny a se stejnou rychlostí odlehčoval. Do jednoho vzorku bylo provedeno vždy minimálně 5 vpichů pro zajištění dostatečného počtu hodnot. Zatěžovací a odlehčovací křivky ze všech vpichů do jednoho vzorku se vykreslovaly do jednoho společného grafu. Ukázkou grafu zobrazujícího závislost síly na hloubce vpichu je možné vidět na obrázku 4.13(b). Výsledky měření byly zpracovány programem TestXpert (Zwick/Roell, SRN).



(a)



(b)

Obrázek 4.13: (a) Zwick Z2.5 s tvrdoměrnou hlavou ZHU0.2, (b) ukázkou zatěžovací křivky.

4.4.4. Lomová houževnatost

Lomová houževnatost byla změřena u kompozitů s matricí připravenou z monomerů trimethoxymethylsilanu (T) a diethoxydimethylsilanu (D) v poměru 3:1 a 4:1. Vzorky byly opatřeny chevronovým vrubem (viz obrázek 4.14(a)).

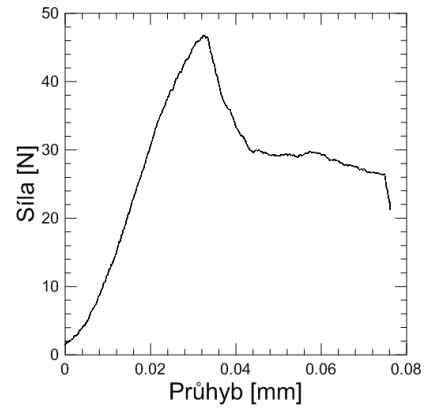
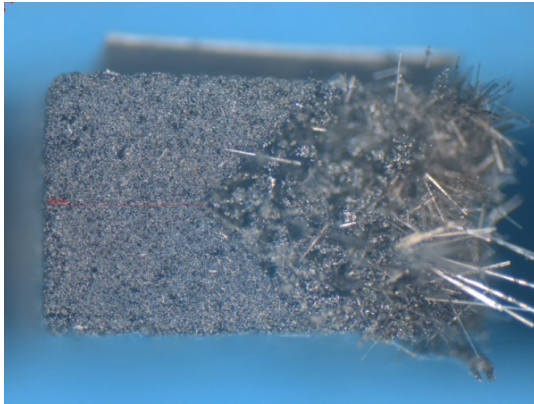
Testování probíhalo při třech zvolených teplotách $20, 550$ a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ na elektromechanickém počítačem řízeném zkušebním stroji Zwick Z050 (viz obrázek 4.15). Zatěžování probíhalo ve tříbodovém ohybu rychlostí pohybu příčnicku 5 m/min . Byla zaznamenána závislost aplikované síly na průhybu vzorečku, viz obrázek 4.14(b). Z této závislosti byla odečtena maximální síla.

Hodnota lomové houževnatosti byla stanovena na základě vztahu

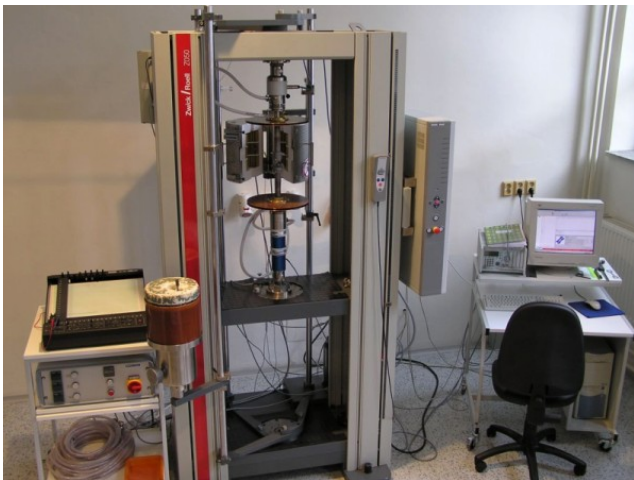
$$K_{IC} = \frac{F_{\max}}{B\sqrt{W}} Y_{\min}, \quad (4.4)$$

kde B je tloušťka, W je šířka, F_{\max} je maximální síla určená ze záznamu síla F – průhyb a Y_{\min} je minimální hodnota kalibrační funkce.

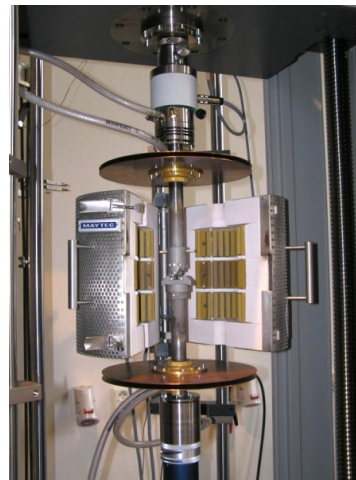
4.4. CHARAKTERIZACE



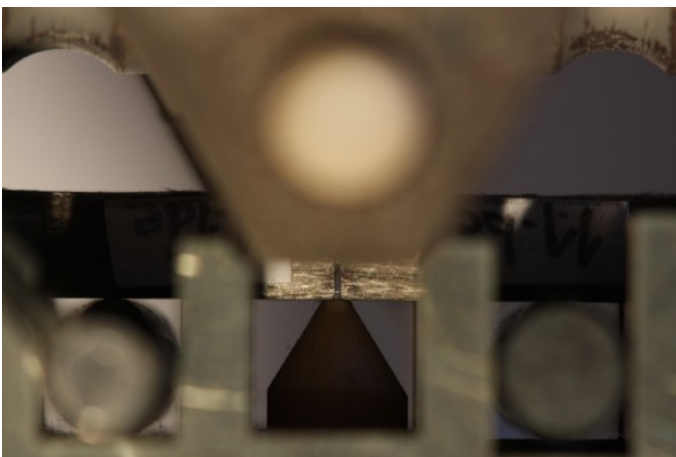
Obrázek 4.14: (a) Lomová plocha s chevronovým vrubem, (b) ukázka záznamu závislosti síly na průhybu u zkoušky lomové houževnatosti.



(a)



(b)



(c)



(d)

Obrázek 4.15: (a) Zwick Roell Z050, (b) detail čelistí a pece, (c) detail uchyceného vzorku při tříbodovém ohybu, (d) ukázka měření lomové houževnatosti za vysoké teploty.

5. Výsledky

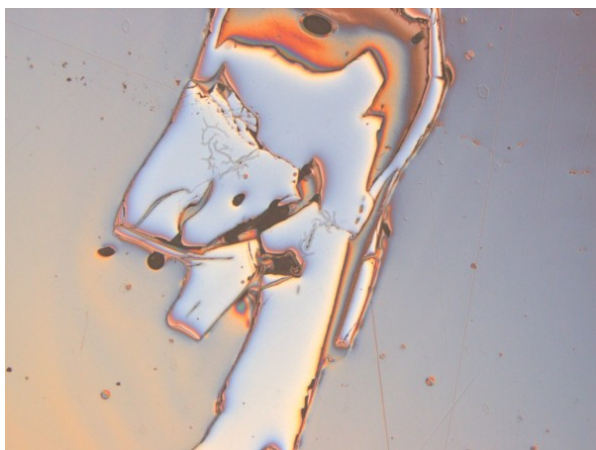
5.1. Matrice

Tato podkapitola se věnuje hodnocení matic z hlediska mikrostruktury, doplněné o informace získané analýzou vpichů, dále vyhodnocení mechanických vlastností získaných pomocí instrumentovaného tvrdoměru a jejich porovnání. Uzavírají ji výsledky naměřených modulů pružnosti.

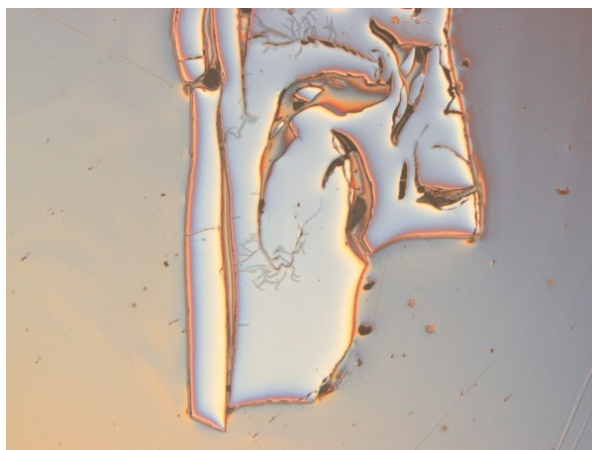
5.1.1. Mikrostruktura

Studium mikrostruktury matic bylo důležitou součástí experimentu, neboť na základě těchto poznatků byla provedena zkouška instrumentované tvrdosti matic.

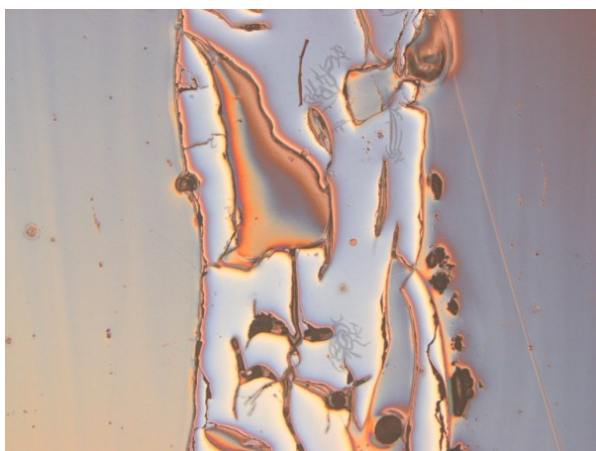
Následující snímky na obrázku 5.1 ukazují vývoj mikrostruktury pro vybraný vzorek č. 24 v závislosti na teplotě expozice při zvětšení $1200\times$ (zorné pole $256\times 192\ \mu\text{m}$).



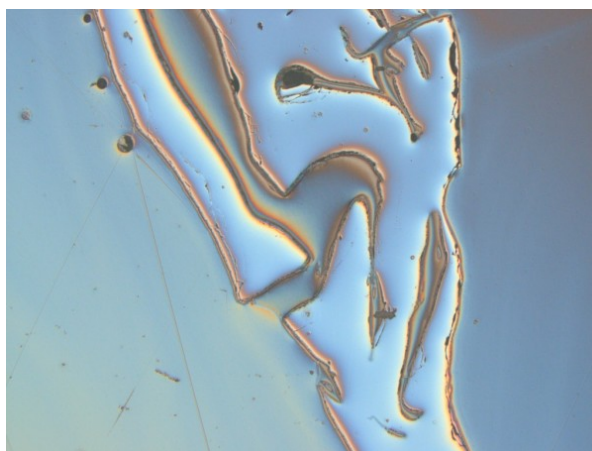
1000 °C



1100 °C

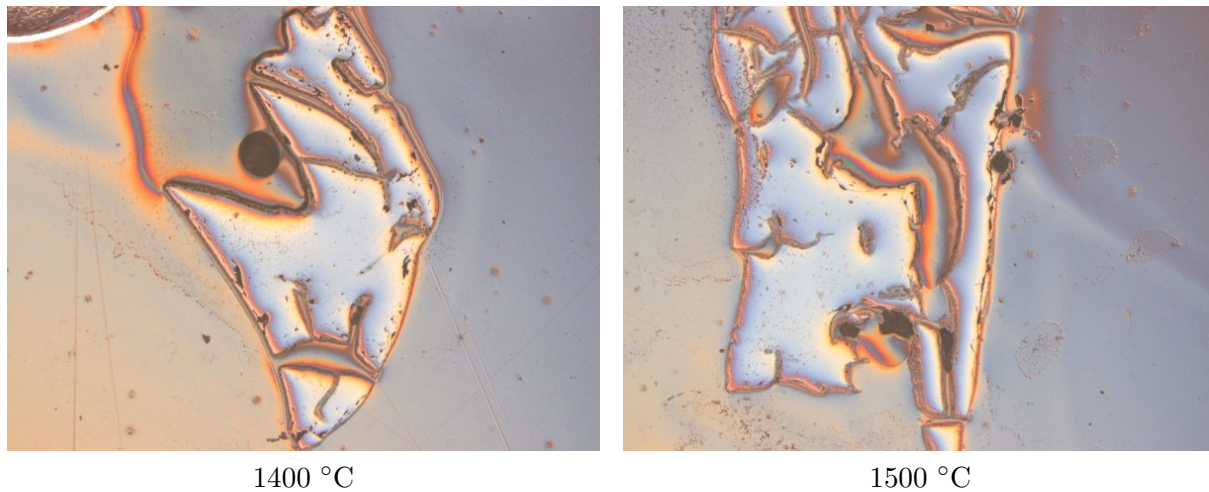


1200 °C



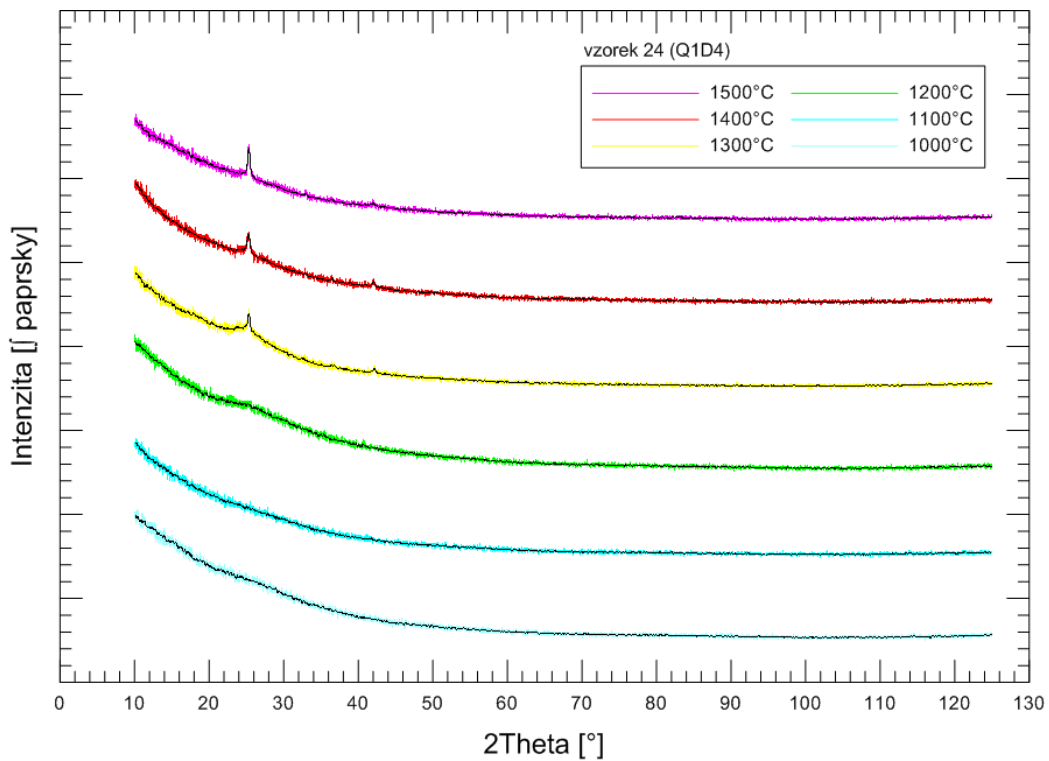
1300 °C

5.1. MATRICE



Obrázek 5.1: Vývoj mikrostruktury vzorku č. 24 v závislosti na teplotě expozice, zvětšeno 1200 \times .

Pro tento vzorek byla provedená i RTG analýza, aby se zjistil vliv tepelné expozice na vývoj mikrostruktury. Spektra získaná během této analýzy jsou uvedena v grafu 5.1.



Graf 5.1: Analýza matrice č. 24 pomocí RTG.

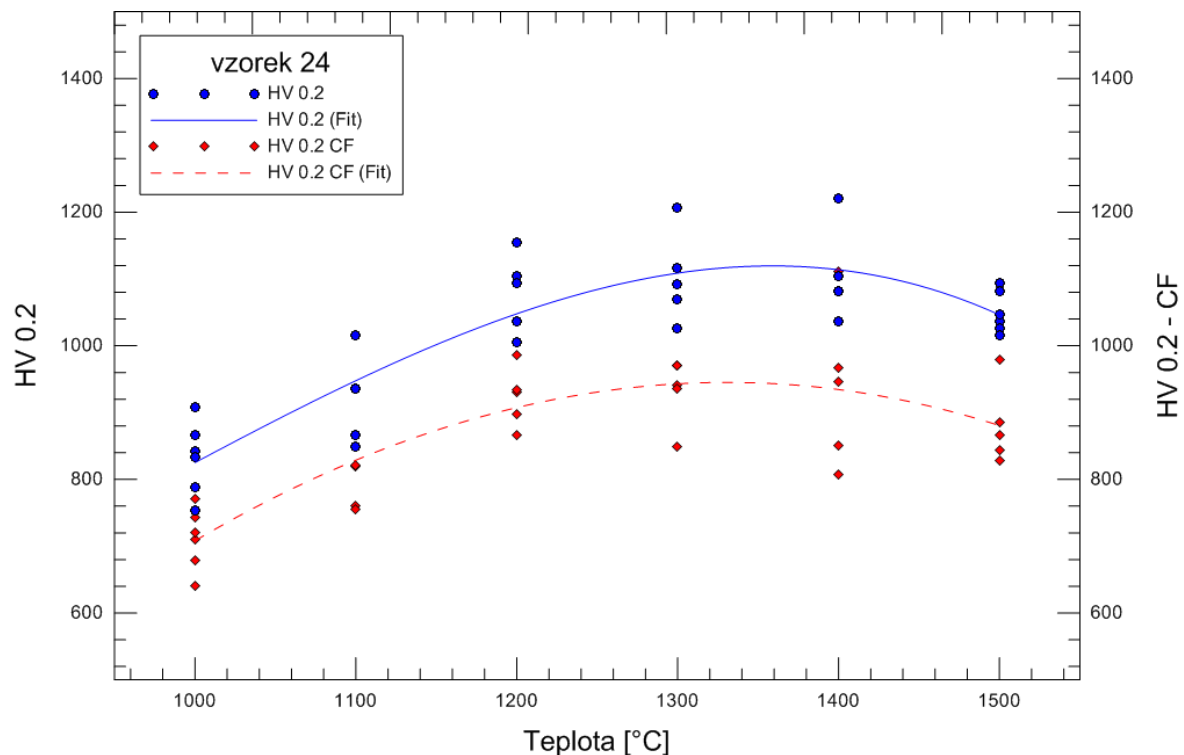
5.1.2. Tvrdost

Tvrdost matric byla vyhodnocena ze zatěžovací křivky zaznamenané programem TestXpert přístroje Zwick Roell. Přístroj vyhodnocuje hned několik různých typů tvrdostí, z nichž byla použita především Vickersova tvrdost HV 0.2 a Martensova tvrdost HM_S . Naměřené hodnoty byly vyneseny do grafických závislostí a proloženy polynomiální křivkou nastiňující trend vývoje tvrdosti.

Dále byly srovnávány výsledky měření tvrdosti dle Vickerse z hodnot zaznamenaných přístrojem a tvrdosti vypočtené z ploch vpichů stanovených pomocí programu ze 3D rekonstrukce vpichu na konfokálním mikroskopu LEXT OLS 3100. U vybraných matric byly změřeny úhlopříčky pro optické vyhodnocení Vickersovy tvrdosti HV 0.2. Tvrdost vyhodnocená opticky byla vynesena do grafu společně s HV 0.2 změřenou přístrojem Zwick Z2.5. Toto srovnání bylo provedeno pouze u vzorků matric č. 24, 27, 28, 29 a 30, ostatní vzorky (první sada matric) byly vyhodnoceny v době, kdy tento přístroj nebyl dostupný. Výsledky srovnání jsou vyneseny v grafech 5.2 – 5.6.

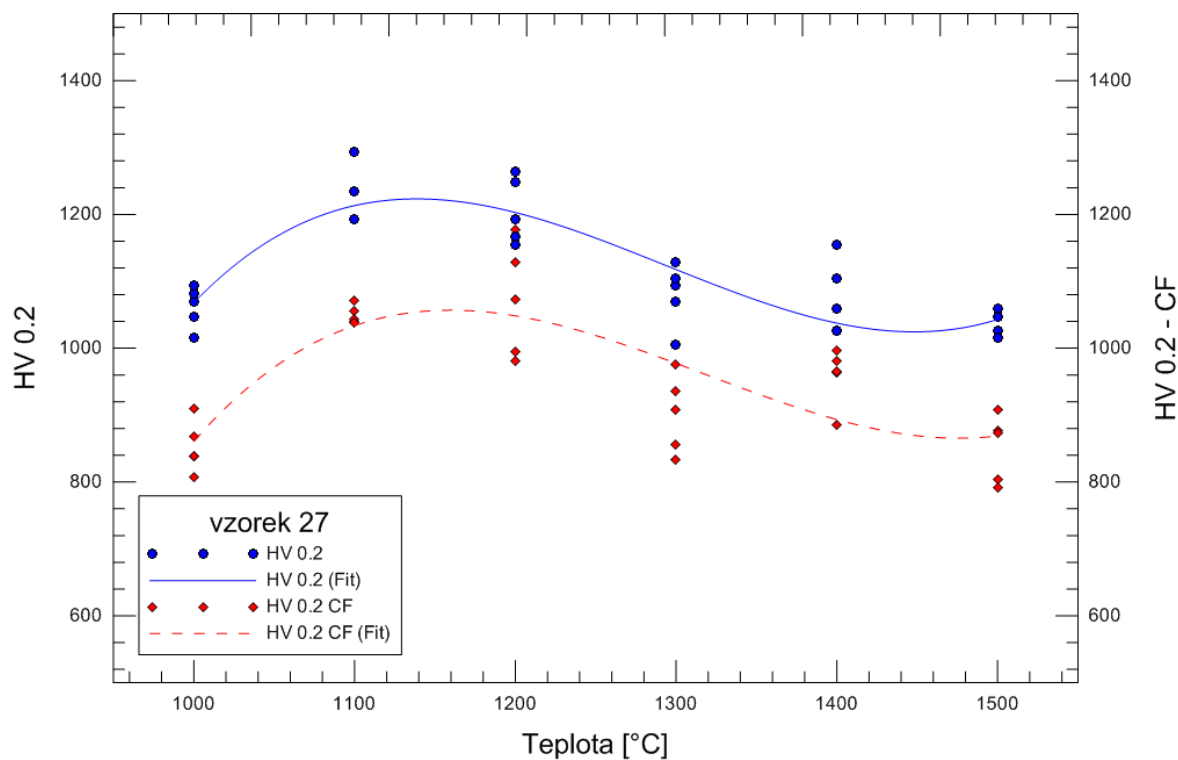
V následujících grafech 5.7 – 5.15 jsou vyneseny výsledky tvrdosti dle Vickerse a Martensovy tvrdosti změřených pro všechny matrice. Číselné hodnoty změřených údajů jsou uvedeny v tabulkách A.6 (HV 0.2) a A.8 (HM_S) v příloze A.2.

V tabulce A.5 je uvedena HV 0.2 a HM_S při teplotě 1000 a 1550 °C pro komerčně dostupnou pryskyřici M 130.

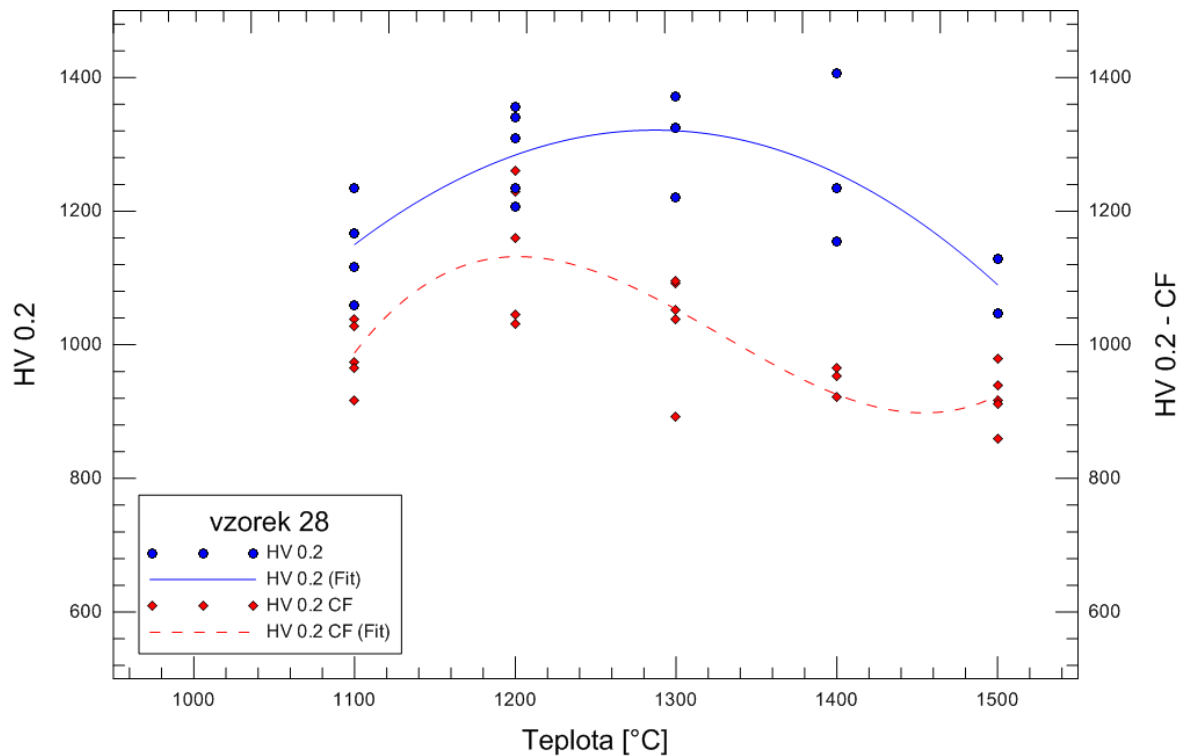


Graf 5.2: Srovnání tvrdosti dle Vickerse získané na základě měření provedených na Zwick Z2.5 a z měření vpichů na konfokálním mikroskopu pro vzorek č. 24.

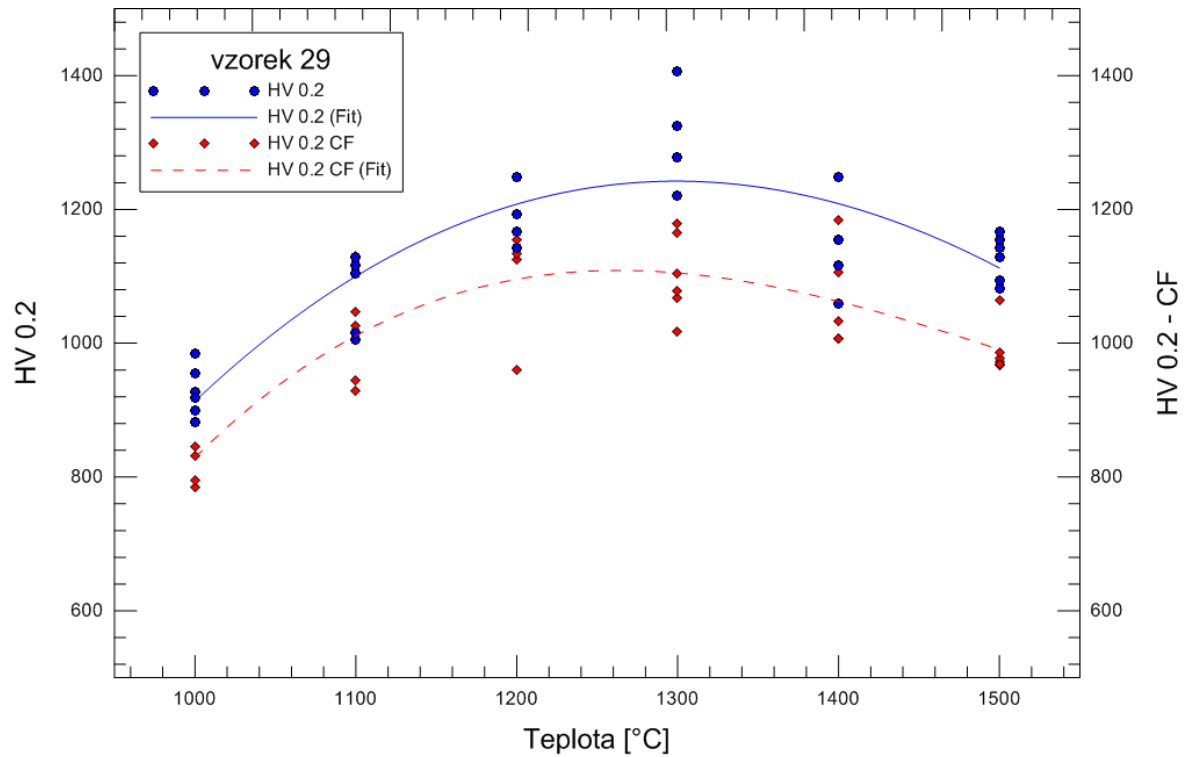
5.1. MATRICE



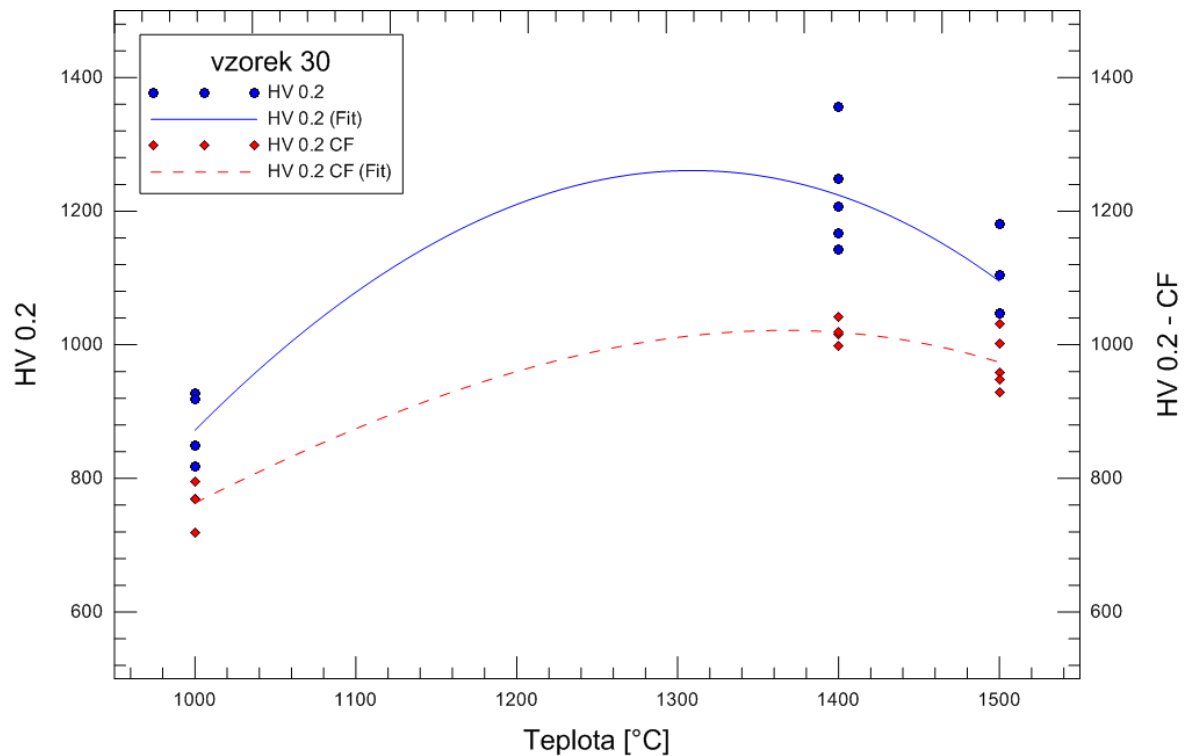
Graf 5.3: Srovnání tvrdosti dle Vickerse získané na základě měření provedených na Zwick Z2.5 a z měření vpichů na konfokálním mikroskopu pro vzorek č. 27.



Graf 5.4: Srovnání tvrdosti dle Vickerse získané na základě měření provedených na Zwick Z2.5 a z měření vpichů na konfokálním mikroskopu pro vzorek č. 28.

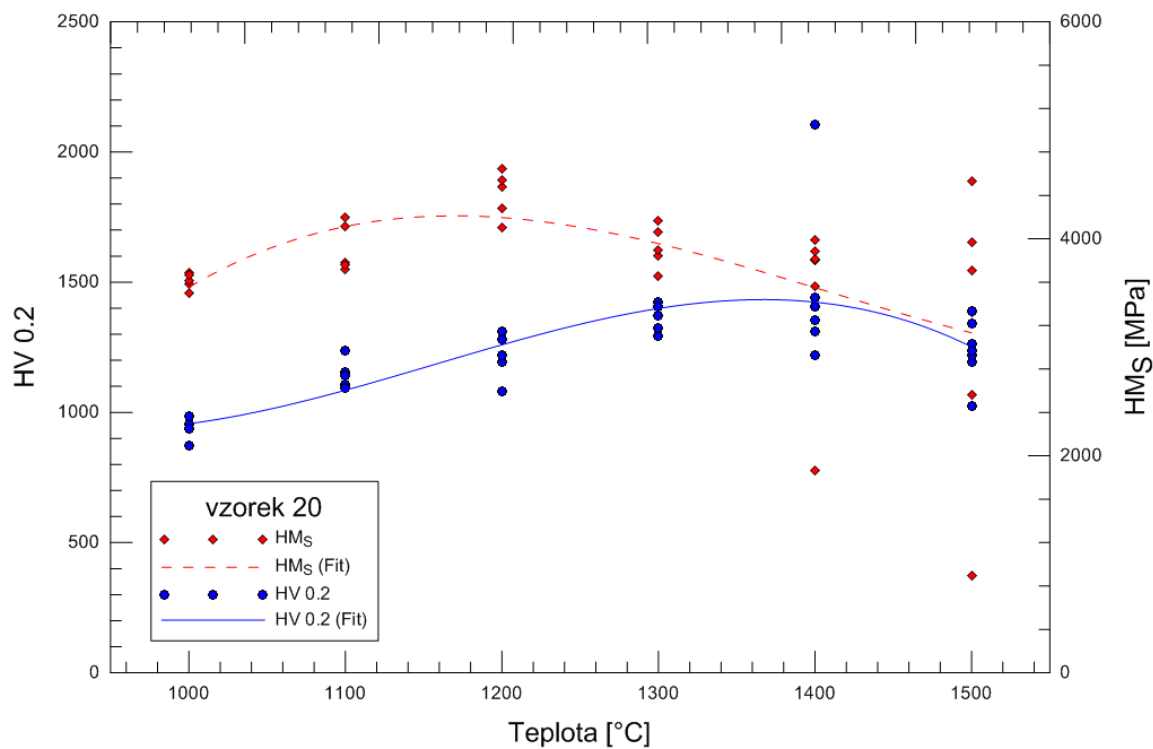


Graf 5.5: Srovnání tvrdosti dle Vickerse získané na základě měření provedených na Zwick Z2.5 a z měření vpichů na konfokálním mikroskopu pro vzorek č. 29.

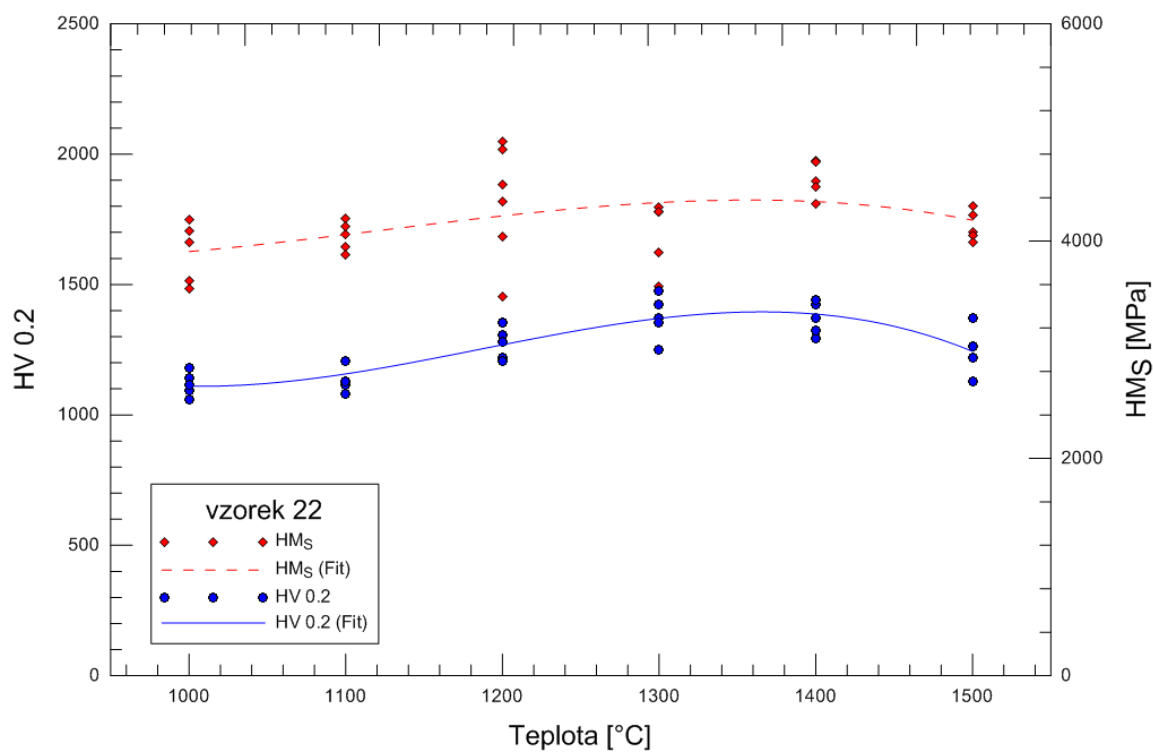


Graf 5.6: Srovnání tvrdosti dle Vickerse získané na základě měření provedených na Zwick Z2.5 a z měření vpichů na konfokálním mikroskopu pro vzorek č. 30.

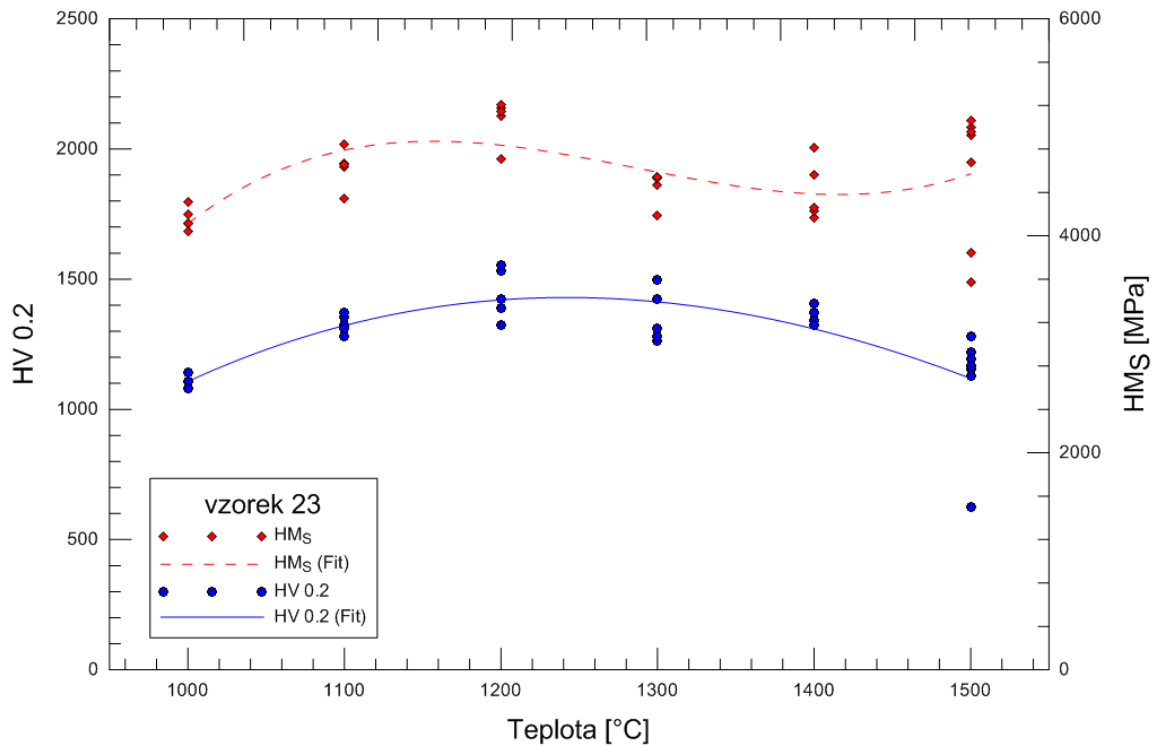
5.1. MATRICE



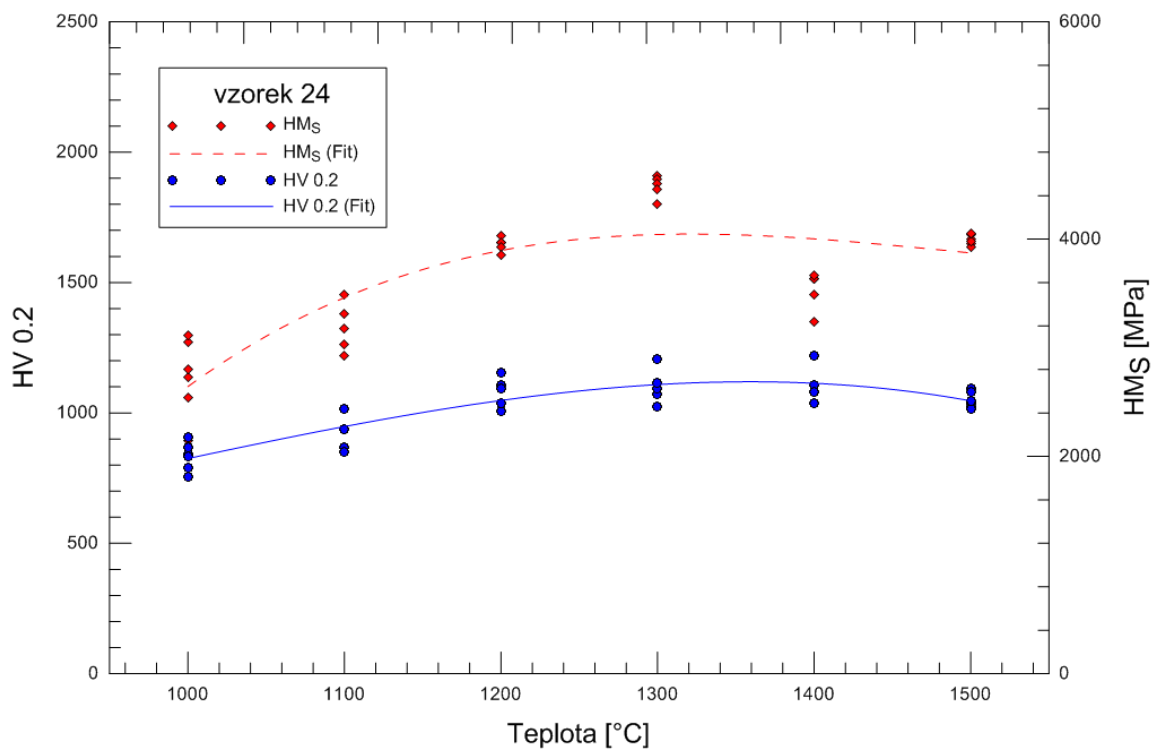
Graf 5.7: Závislost HV 0.2 a HMS na teplotě žhání pro vzorek matrice č. 20.



Graf 5.8: Závislost HV 0.2 a HMS na teplotě žhání pro vzorek matrice č. 22.

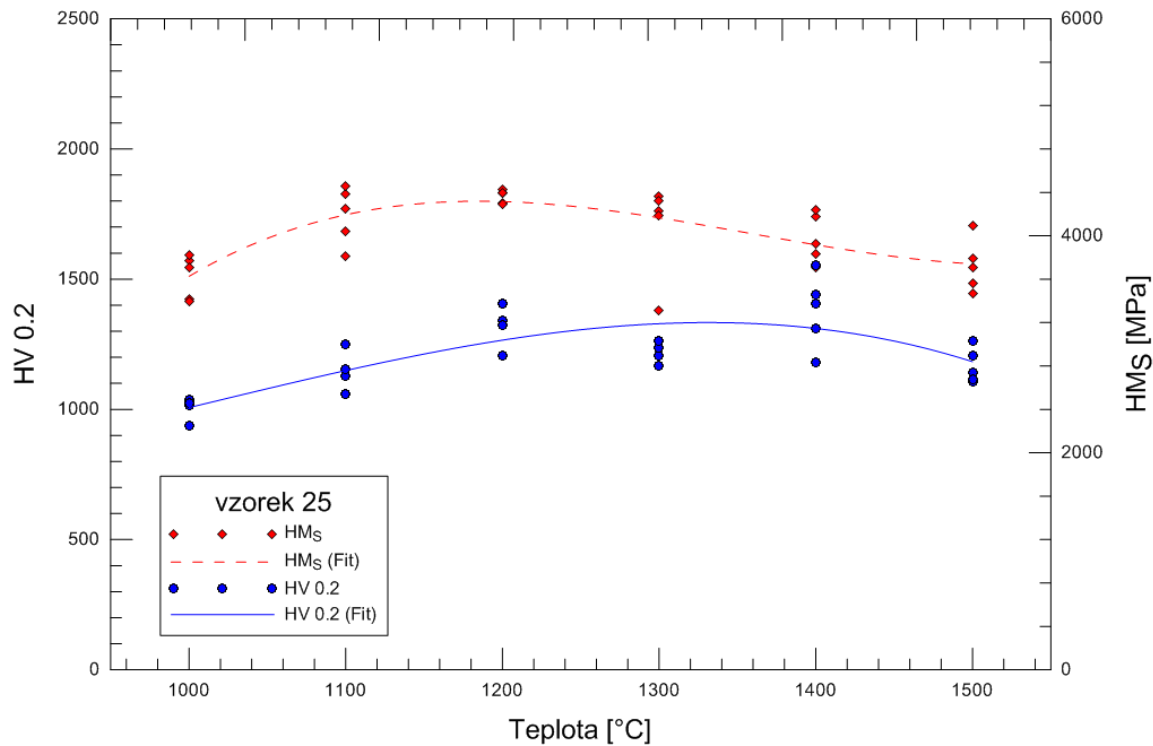


Graf 5.9: Závislost $HV\ 0.2$ a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 23.

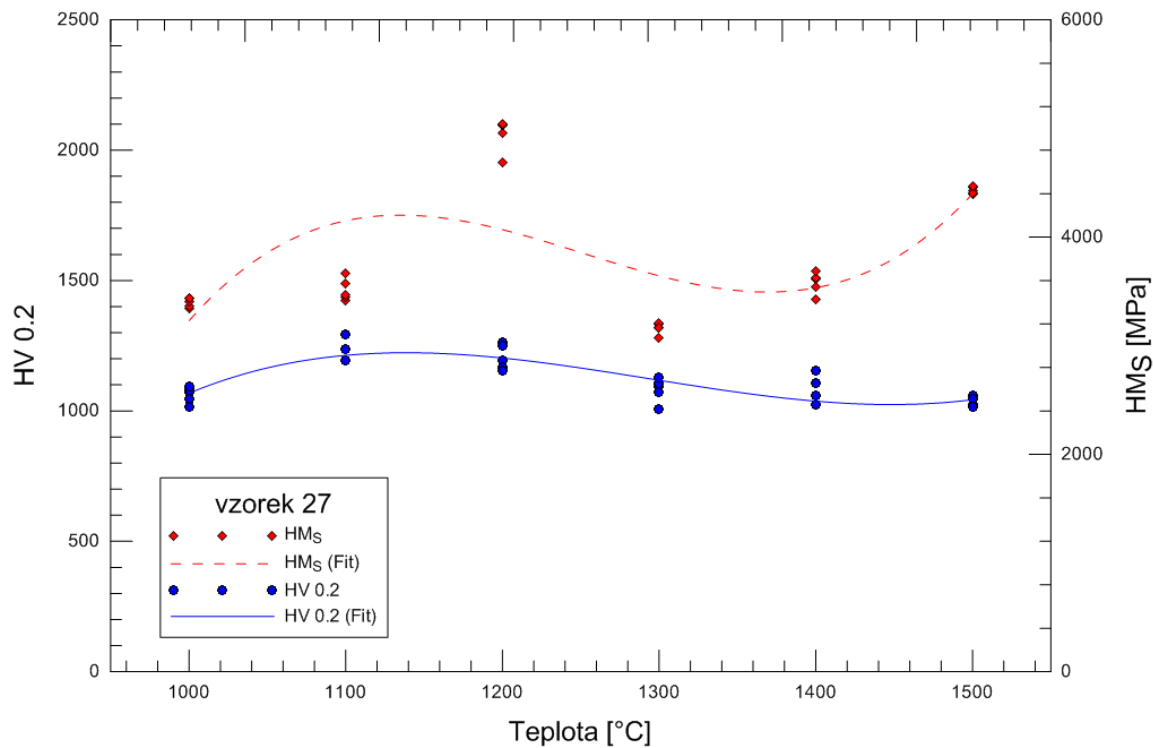


Graf 5.10: Závislost $HV\ 0.2$ a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 24.

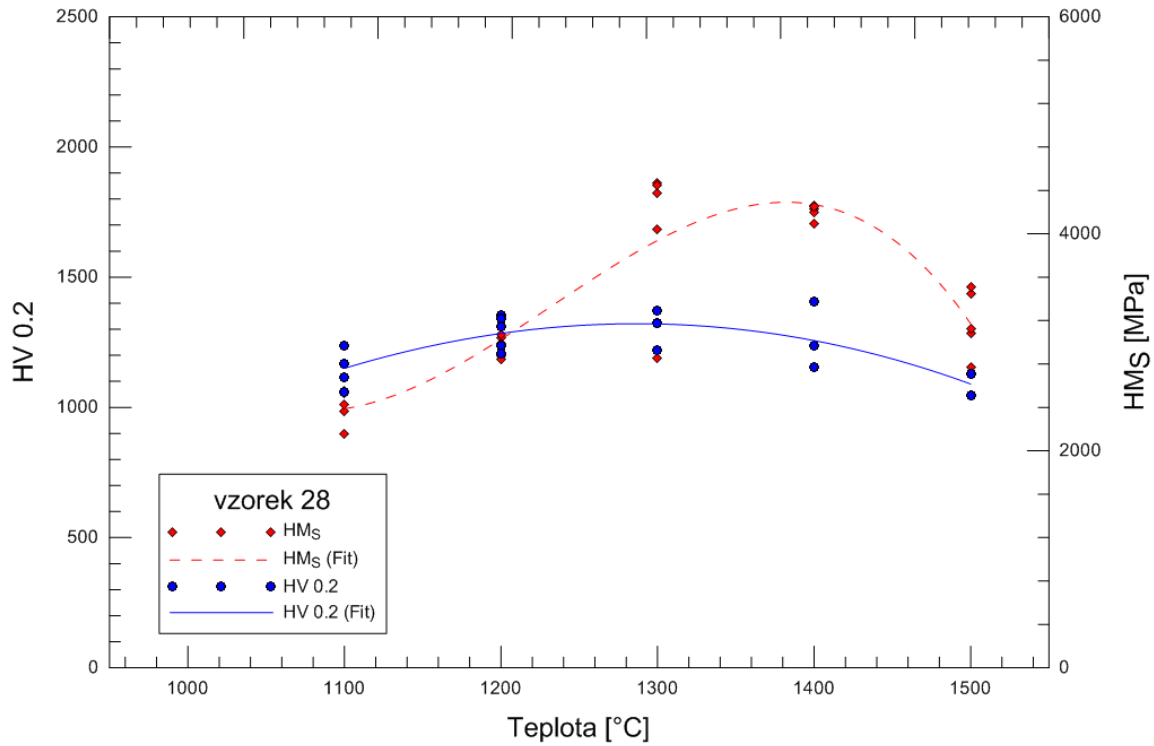
5.1. MATRICE



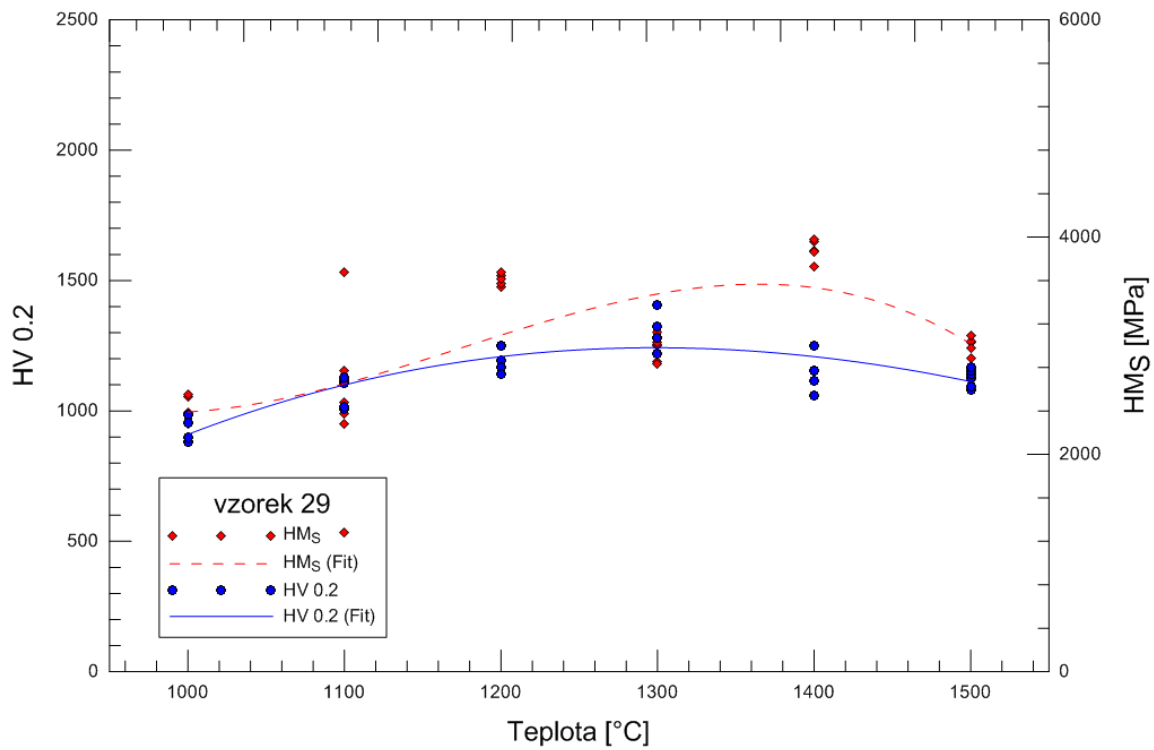
Graf 5.11: Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 25.



Graf 5.12: Závislost HV 0.2 a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 27.

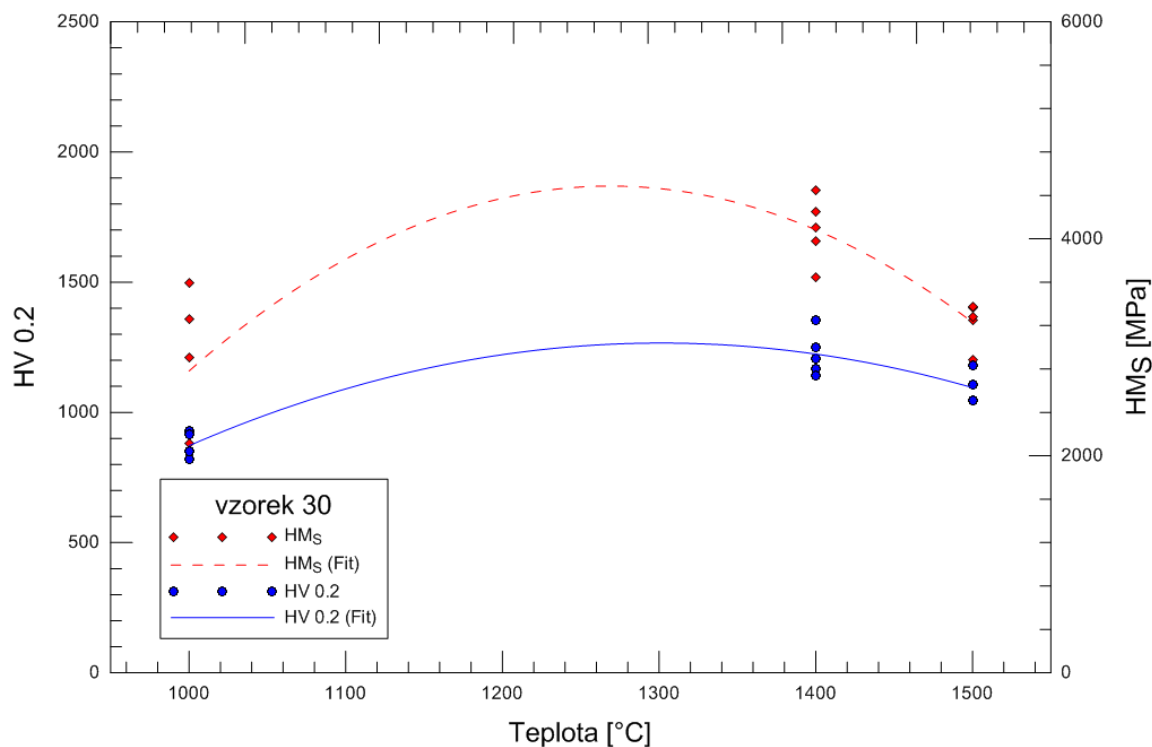


Graf 5.13: Závislost HV 0.2 a H_M na teplotě žhání pro vzorek matrice č. 28.



Graf 5.14: Závislost HV 0.2 a H_M na teplotě žhání pro vzorek matrice č. 29.

5.1. MATRICE



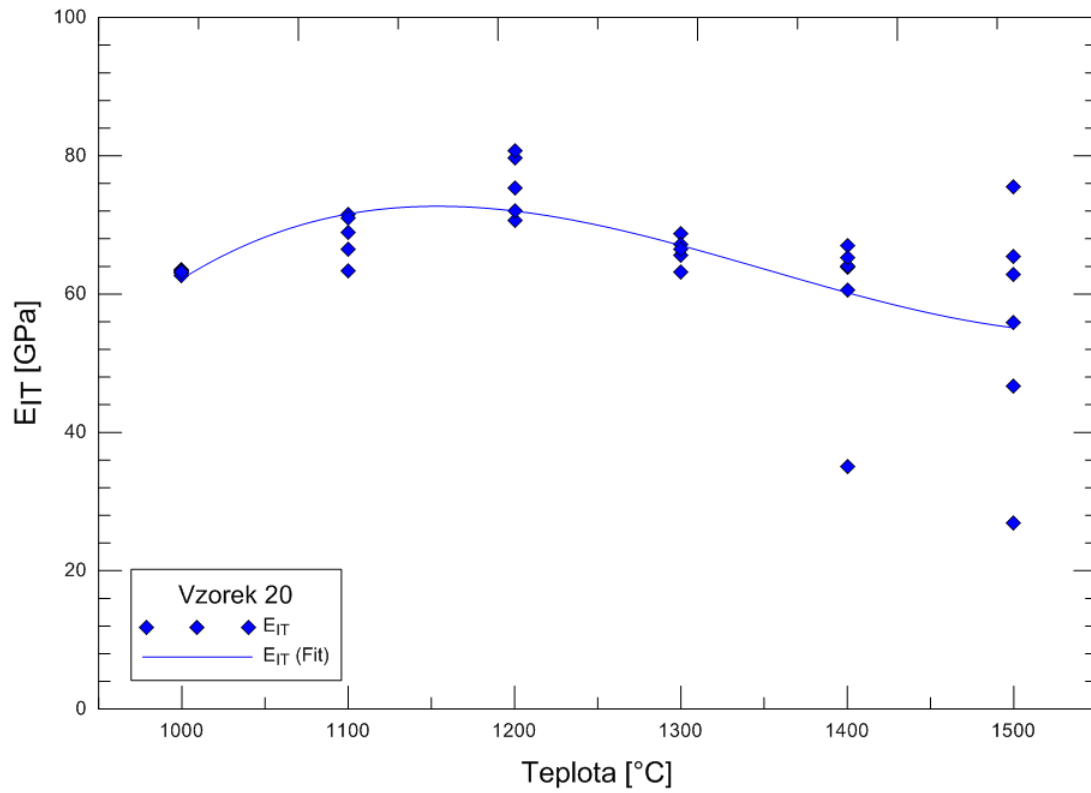
Graf 5.15: Závislost $HV\ 0.2$ a HM_S na teplotě žíhání pro vzorek matrice č. 30.

5.1.3. Indentační modul pružnosti

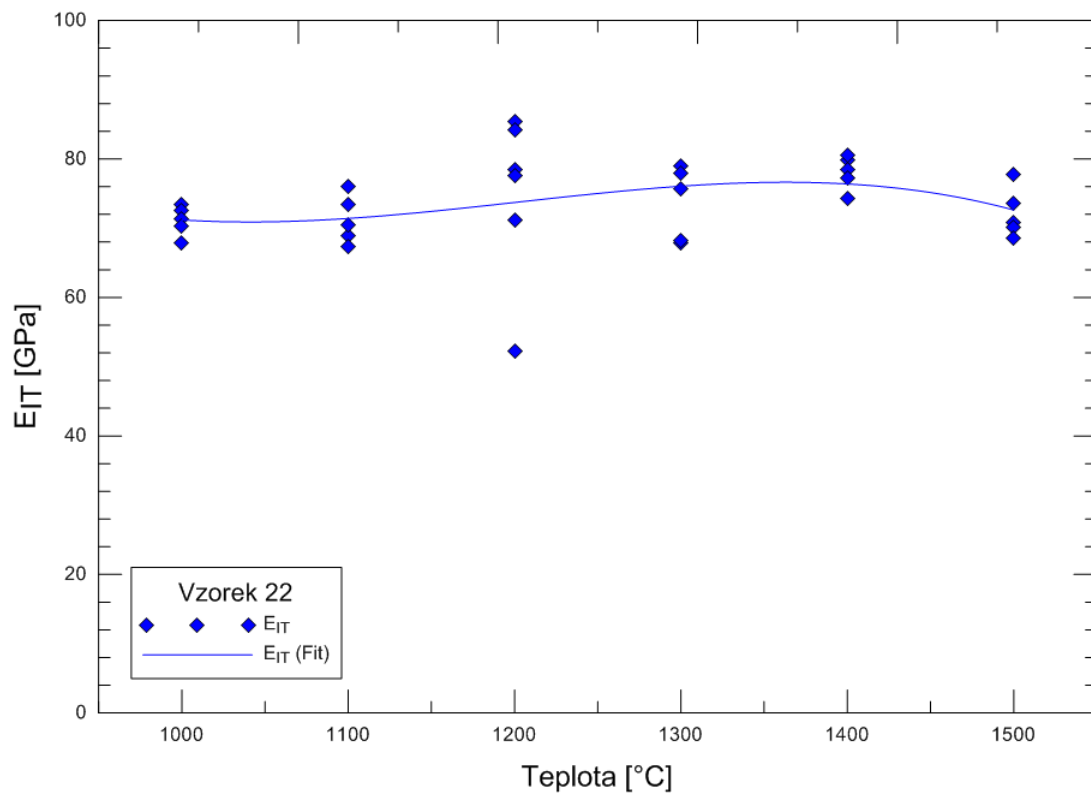
Ze zatěžovací křivky zaznamenané přístrojem byl stanoven současně s tvrdostí také indentační modul pružnosti E_{IT} (GPa). Ten byl získán z odlehčovací větve zatěžovací křivky zkoušky instrumentované tvrdosti podle metodiky popsané v části 4.4.3.

Na níže přiložených grafech 5.16 – 5.24 je zobrazena závislost vypočteného indentačního modulu na teplotě expozice daného vzorku. Jsou zde uvedena i data pro materiál pyrolyzovaný při teplotě 1000 °C bez následného žíhání. Zobrazené závislosti představují primární data, statistické zpracování těchto údajů se nachází v příloze (A.2, tabulka A.9), kde jsou uvedeny střední hodnoty a jim odpovídající směrodatné odchylky.

V tabulce A.5 je uvedena E_{IT} při teplotě 1000 a 1550 °C pro komerčně dostupnou pryskyřici M 130.

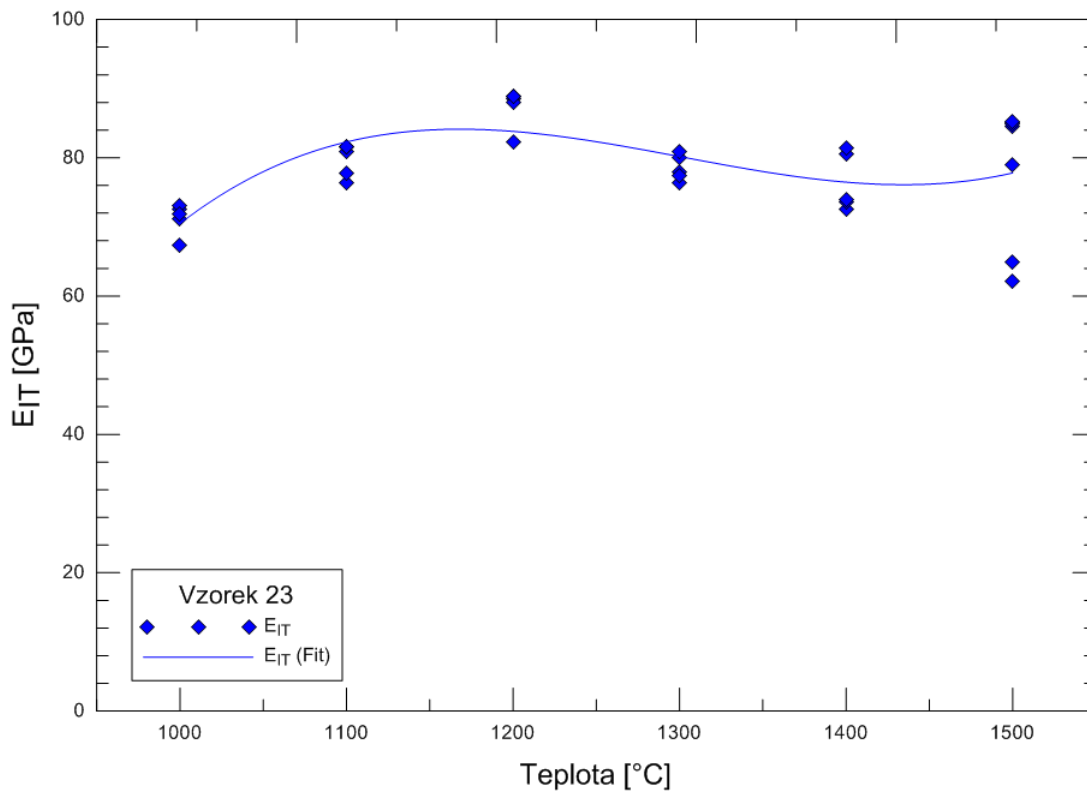


Graf 5.16: Závislost E_{IT} na teplotě namáhání u vzorku matrice č. 20.

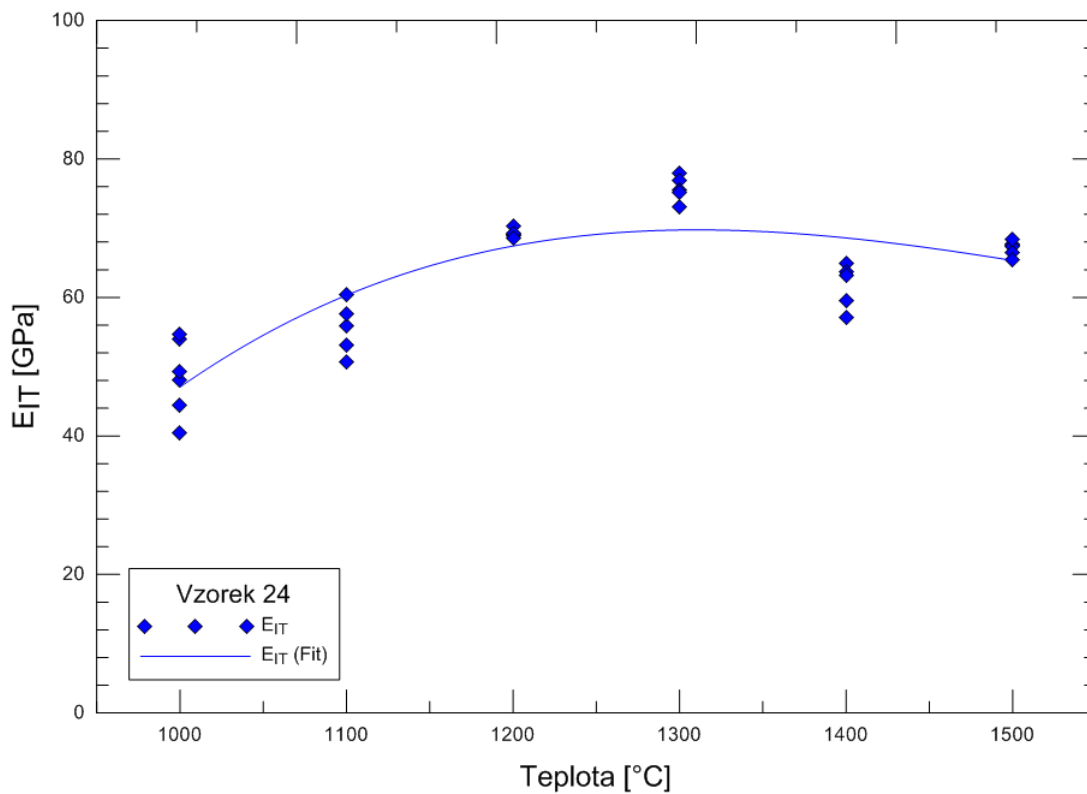


Graf 5.17: Závislost E_{IT} na teplotě namáhání u vzorku matrice č. 22.

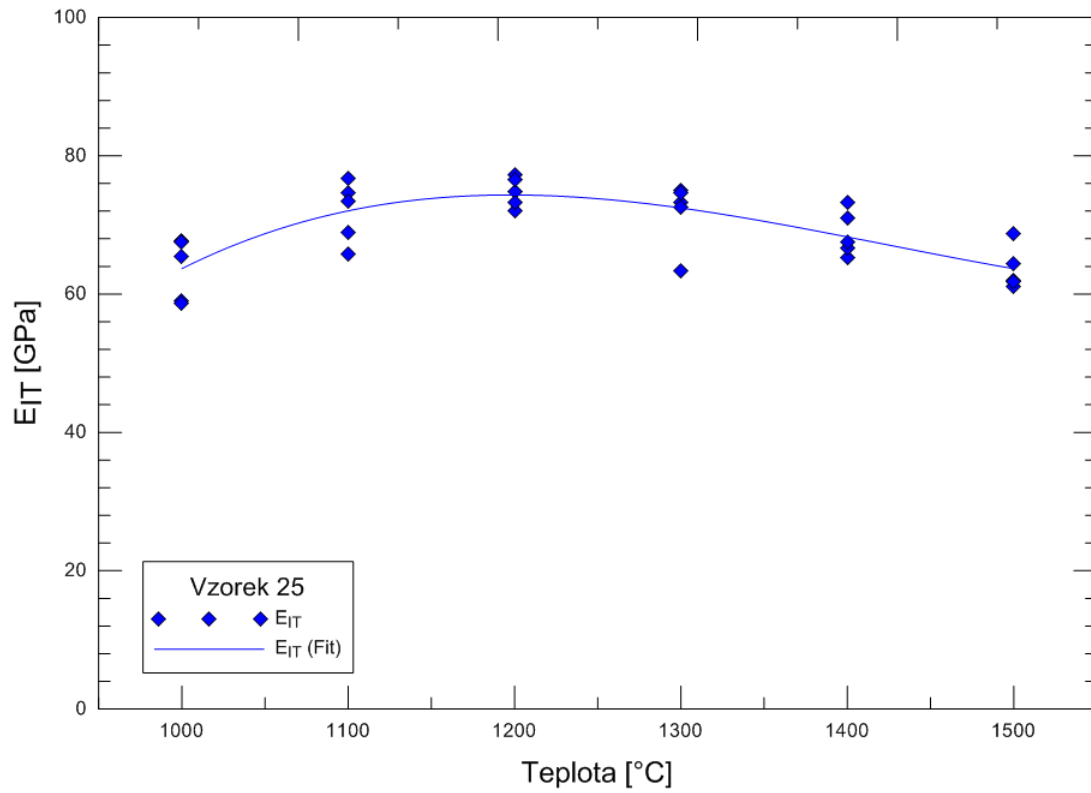
5.1. MATRICE



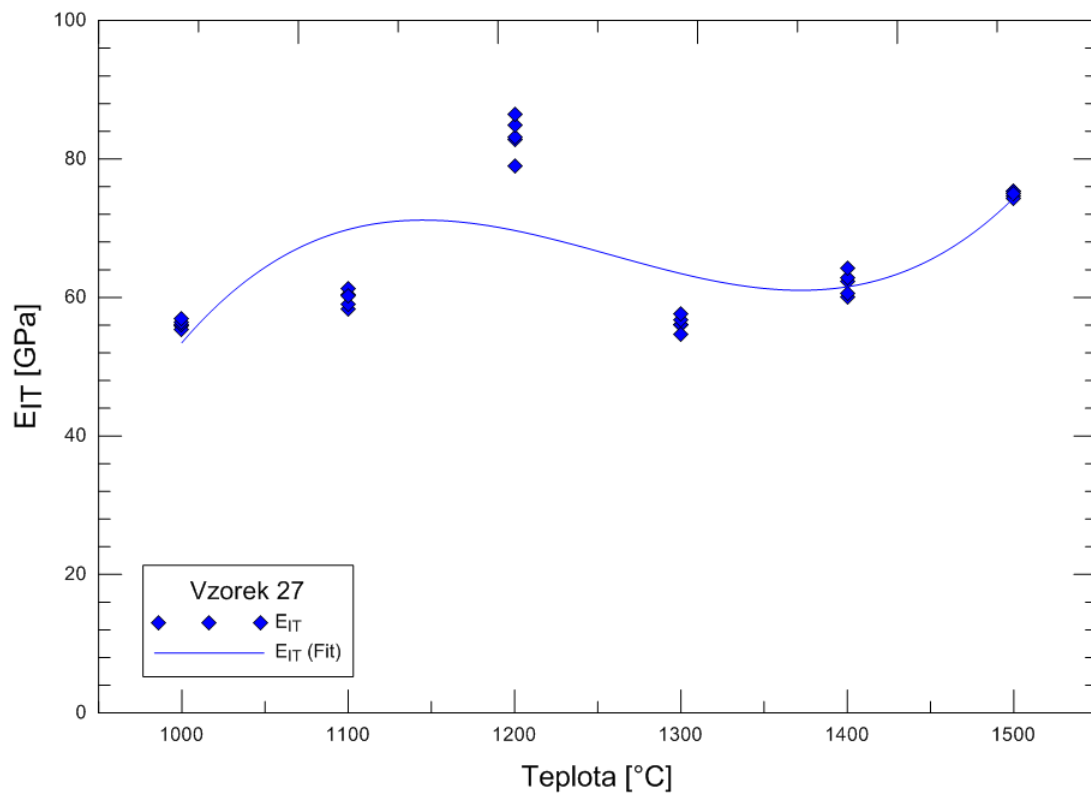
Graf 5.18: Závislost E_{IT} na teplotě namáhání u vzorku matrice č. 23.



Graf 5.19: Závislost E_{IT} na teplotě namáhání u vzorku matrice č. 24.

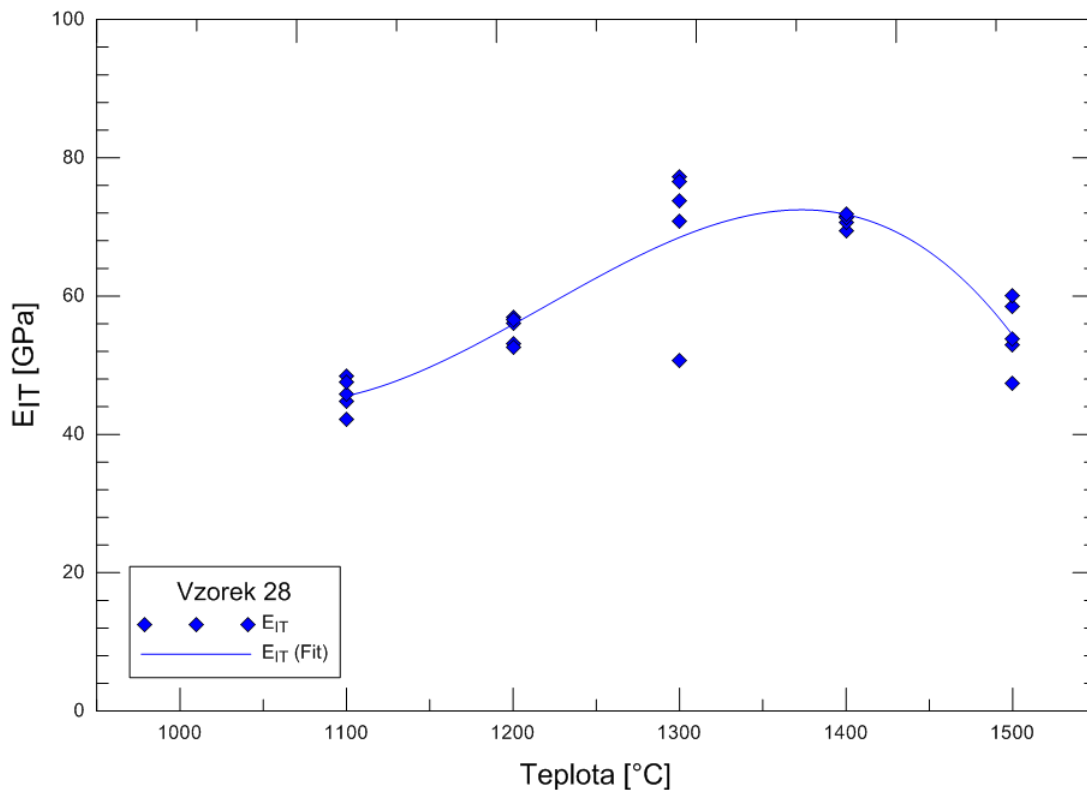


Graf 5.20: Závislost E_{IT} na teplotě namáhání u vzorku matrice č. 25.

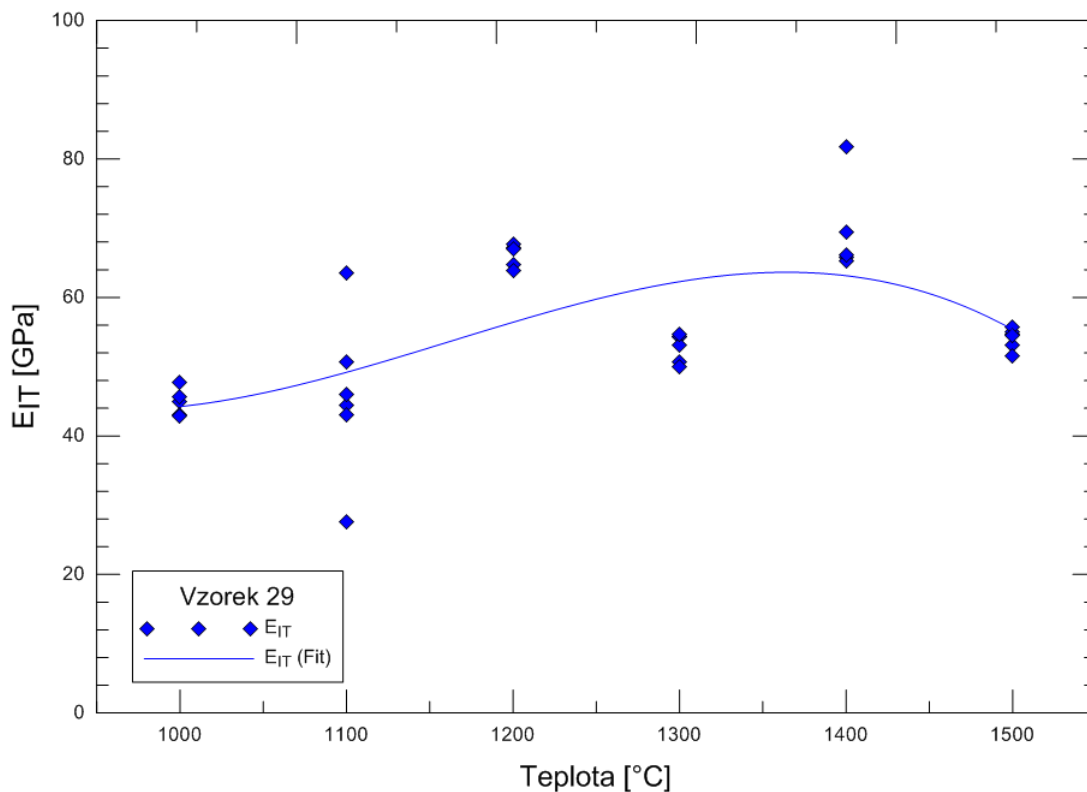


Graf 5.21: Závislost E_{IT} na teplotě namáhání u vzorku matrice č. 27.

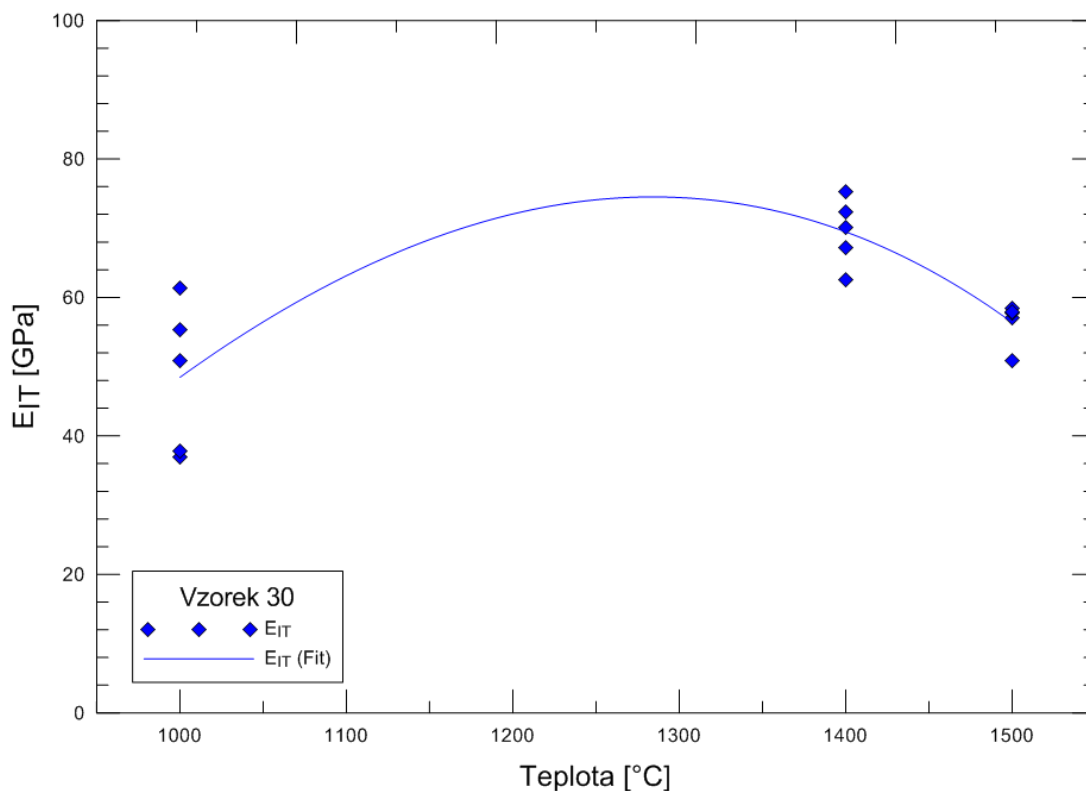
5.1. MATRICE



Graf 5.22: Závislost E_{IT} na teplotě namáhání u vzorku matrice č. 28.



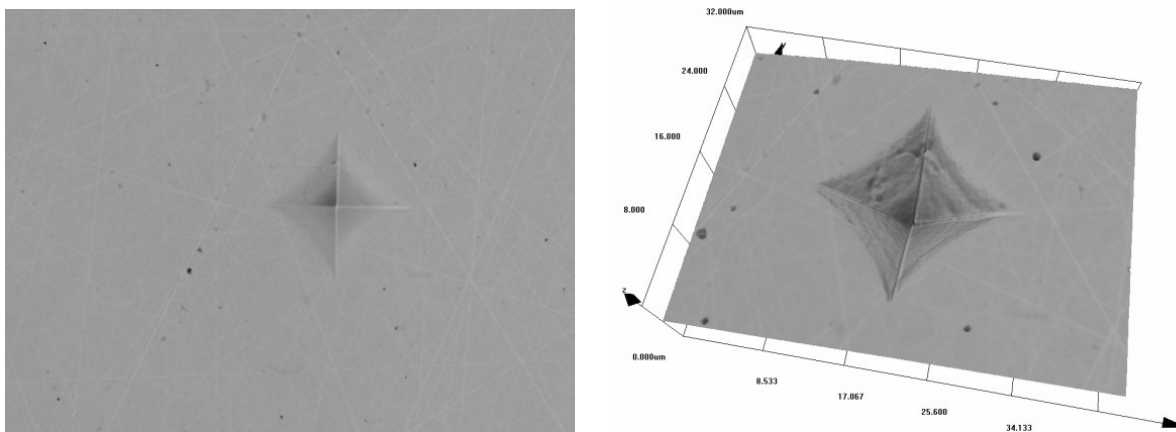
Graf 5.23: Závislost E_{IT} na teplotě namáhání u vzorku matrice č. 29.



Graf 5.24: Závislost E_{IT} na teplotě namáhání u vzorku matrice č. 30.

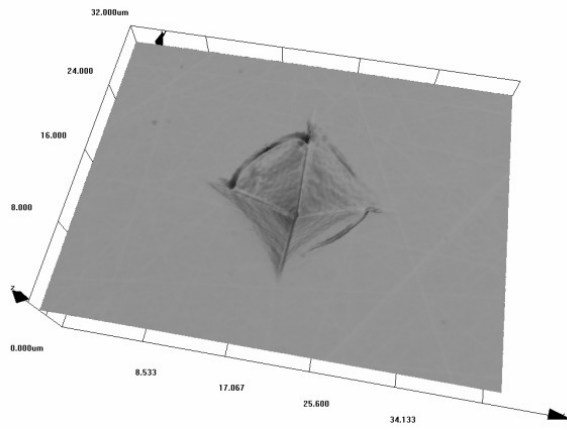
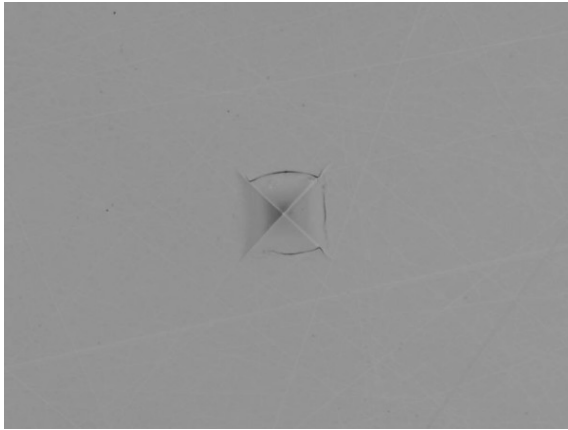
5.1.4. Analýza vpichů

Po změření tvrdosti a indentačního modulu pružnosti byly analyzovány vpichy v maticích. Analýza byla provedena pomocí konfokálního mikroskopu LEXT OLS 3100. Pozorování bylo uskutečněno u vybrané skupiny vzorků 24, 27–30, kde byly zjištěny rozdíly v charakteru vpichů u jednotlivých vzorků matic. Odlíšnosti jsou způsobeny jak přítomností pórů, tak změnou struktury matrice, vyvolanou působením vysokých teplot.

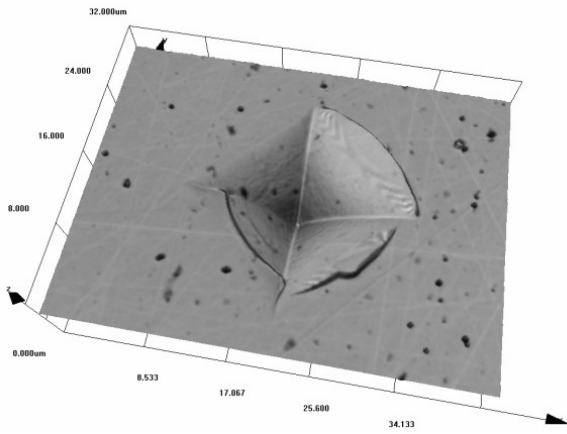
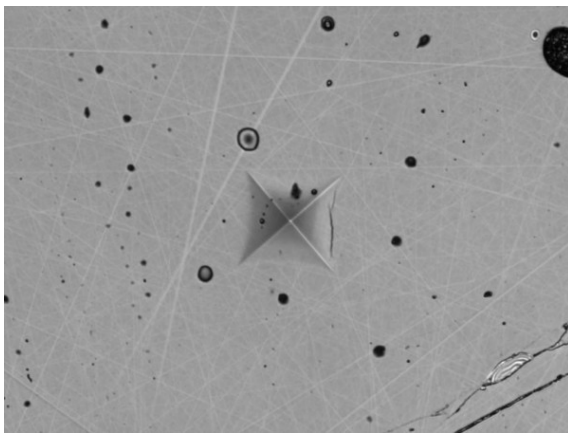


Obrázek 5.2: Vpich do vzorku č. 24 pyrolyzovaném při teplotě 1000 °C.

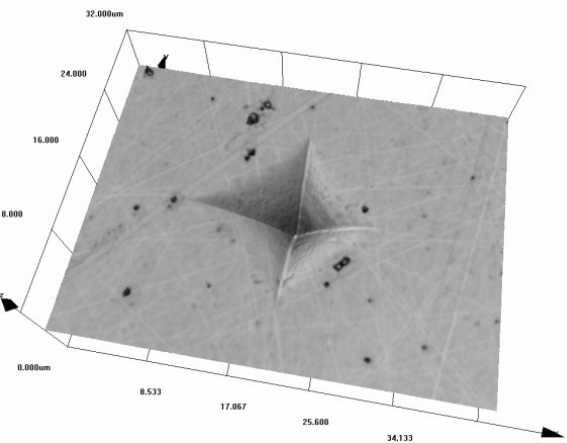
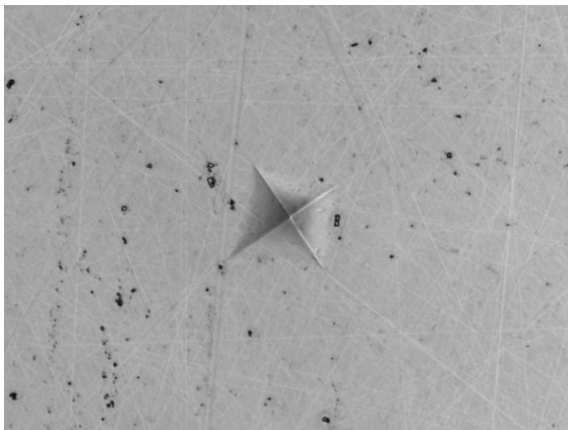
5.1. MATRICE



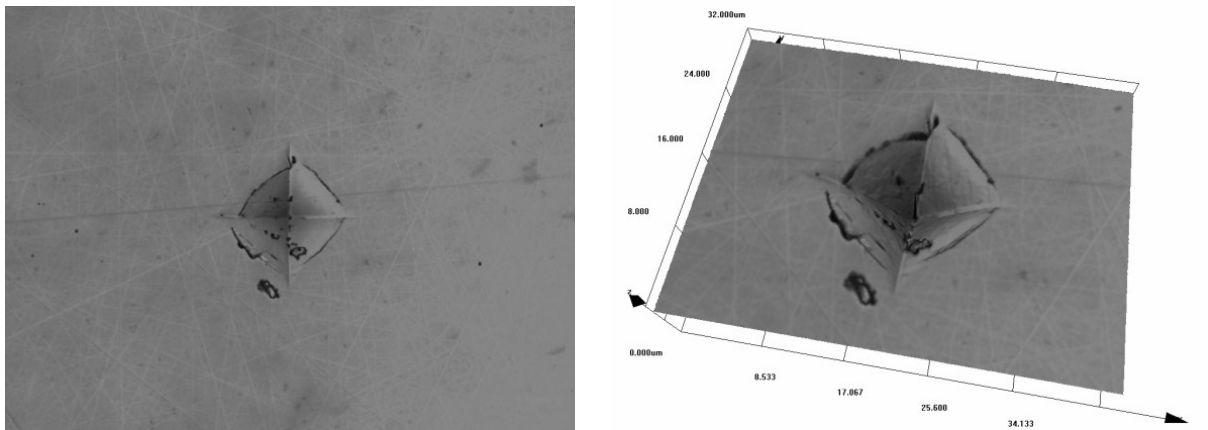
Obrázek 5.3: Charakteristický vpich pro vzorek č. 27.



Obrázek 5.4: Vzorek č. 28, viditelná pórovitost matrice žíhané při teplotě 1100 °C, vpravo poškozené hrany vpichu u matrice žíhané při teplotě 1300 °C.



Obrázek 5.5: Typický asymetrický vpich pro vzorek matrice č. 29 způsobený nerovnoběžností podstavy s rovinou výbrusu.



Obrázek 5.6: Charakteristický vpich pro vzorek matrice č. 30 pyrolyzovaný při teplotě 1000 °C.

5.2. Kompozity

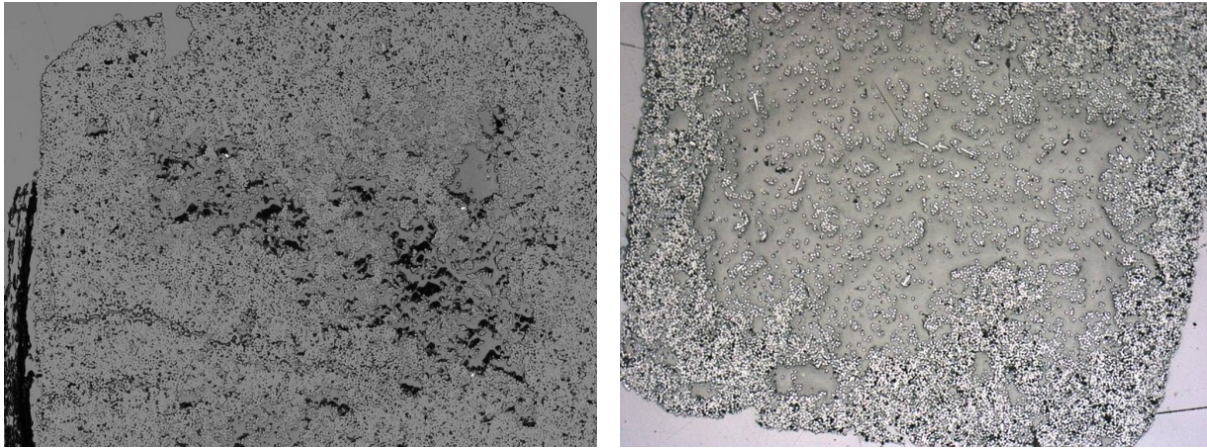
V této části byly charakterizovány připravené kompozitní trámečky. Informace z mikrostruktury byly doplněny o poznatky z měření elastického modulu a zkoušky lomové houževnatosti.

5.2.1. Mikrostruktura

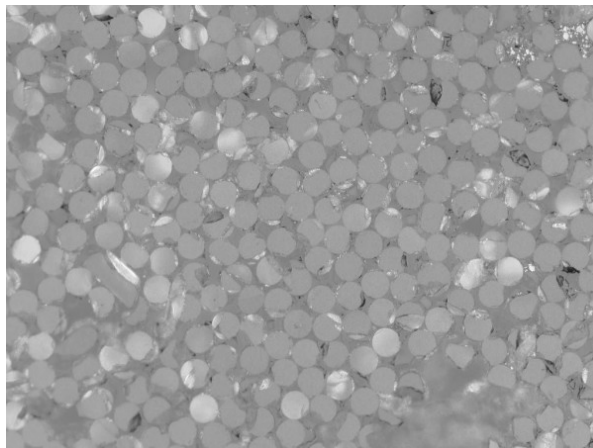
Mikrostruktura kompozitů byla studována stejně jako matrice pomocí konfokálního mikroskopu LEXT OLS 3100. Byly pořízeny snímky jednotlivých vzorků s několika různými zvětšeními, a to 120× (zorné pole 2560×1920 μm) a 1200× (zorné pole 256×192 μm). Cílem bylo studium rozhraní mezi vlákny a matricí za účelem zjistit, k jakým strukturním změnám zde dochází během pyrolýzy a jak může být ovlivněna houževnatost výsledného kompozitu. Na fotografiích 5.7 – 5.11 je ukázka všech tří typů kompozitů (kompozit s testovací matricí č. 22 T3D1 s vyšším obsahem vláken, T3D1 s nižším obsahem vláken a kompozit s matricí č. 23 T4D1).

Fotografie se zvětšením 120× ukazují povrch vzniklý příčným řezem trámečkem, nerovnoměrné rozložení vláken a póry vzniklé uvolňováním plynů během pyrolýzy kompozitů. Na základě těchto informací bylo možné objasnit např. moduly pružnosti jednotlivých vzorků změřených pomocí frekvenční analýzy elasticko-akustické emise.

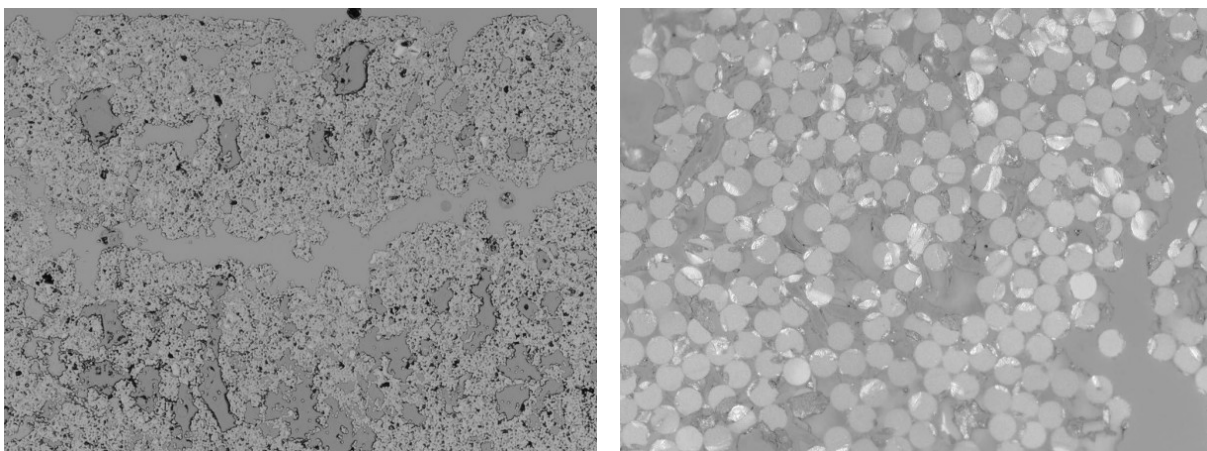
5.2. KOMPOZITY



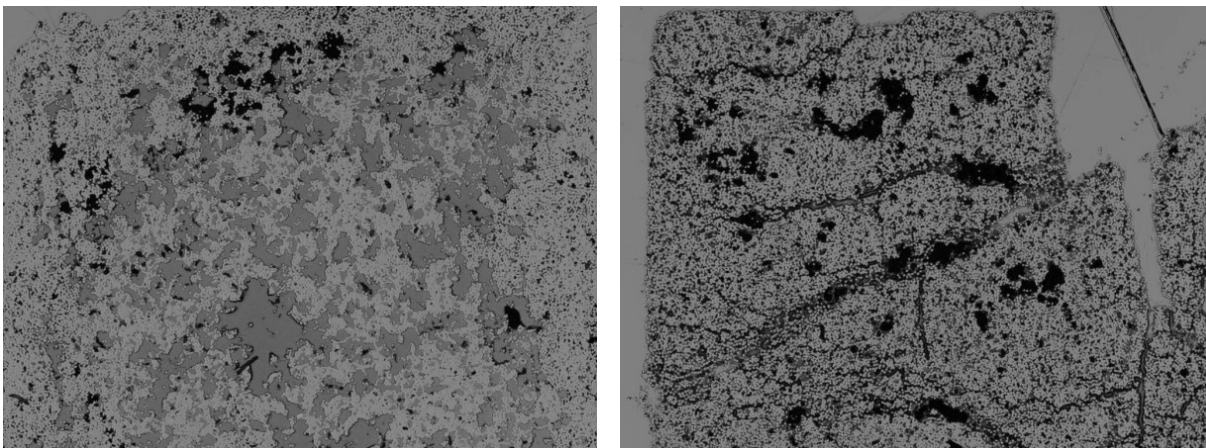
Obrázek 5.7: *Příčný řez kompozitem s matricí T3D1 s vyšším obsahem vláken: vlevo pórovitost, vpravo nehomogenní rozložení výztuže. Zvětšeno 120×.*



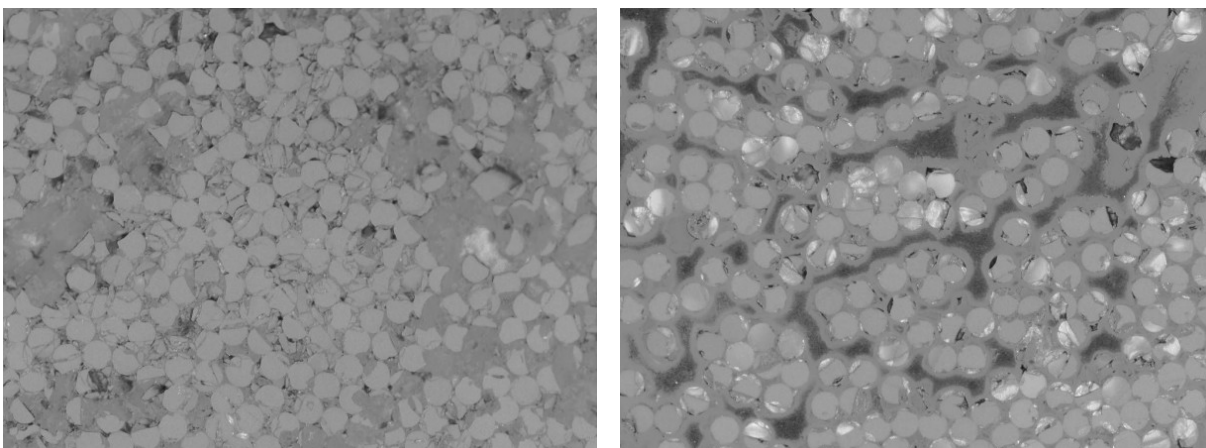
Obrázek 5.8: *Detail vyleštěného povrchu kompozitu s matricí T3D1 s vyšším obsahem vláken. Zvětšeno 1200×.*



Obrázek 5.9: *Příčný řez kompozitem s matricí T3D1 s nižším obsahem vláken, zvětšení 120×. Vpravo detail vyleštěného povrchu kompozitu, zvětšení 1200×.*



Obrázek 5.10: Příčný řez kompozity s matricí T4D1 s viditelnou pórovitostí a nehomogenním rozložením výztuže. Zvětšeno 120 \times .



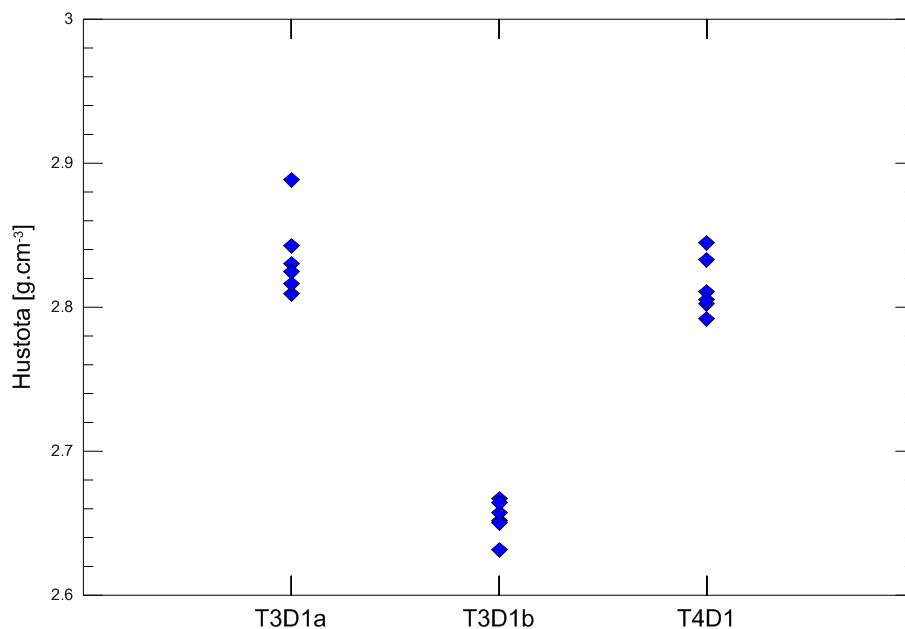
Obrázek 5.11: Detail vyleštěného povrchu kompozitu T4D1, zvětšení v obou případech 1200 \times .

Snímky se zvětšením 1200 \times (zorné pole 256 \times 192 μm) poskytují podrobnější informaci o vzhledu vláken. Zejména u kompozitu T4D1 je na obrázku 5.11 vidět velké poškození vláken. Na dalším snímku stejného kompozitu byly pozorovány světlé oblasti obklopující shluky vláken. U ostatních typů tento jev pozorován nebyl.

5.2.2. Hustota

Hustota kompozitních trámečků byla změřena hydrostatickou metodou založenou na platnosti Archimédova zákona. Takto stanovené hodnoty byly použity k výpočtu modulu pružnosti z naměřené frekvence jednotlivých kompozitů. Hustota všech tří vzorků (viz tabulka A.3) je vynesena v grafu 5.25.

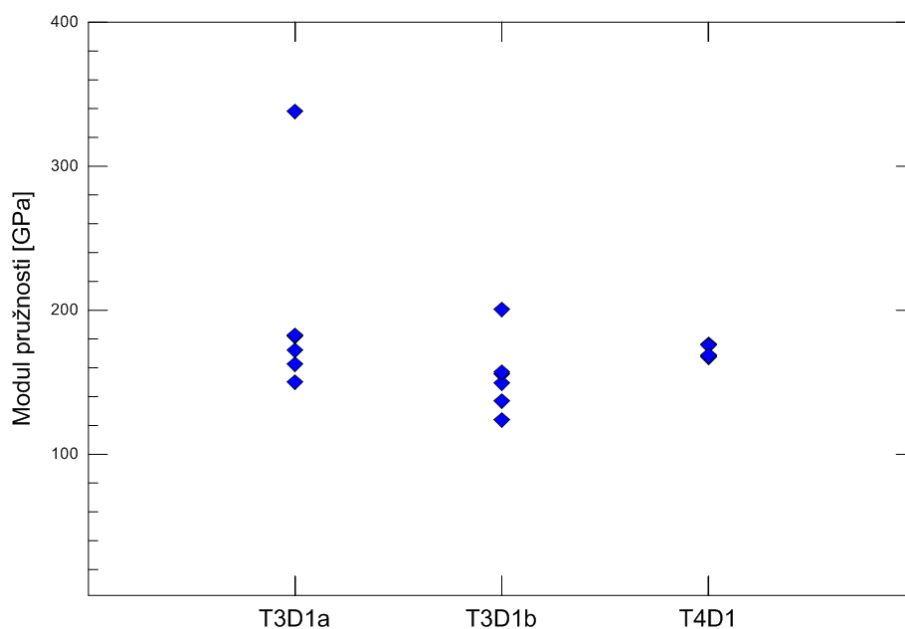
5.2. KOMPOZITY



Graf 5.25: Hustota jednotlivých typů kompozitů.

5.2.3. Elastické vlastnosti

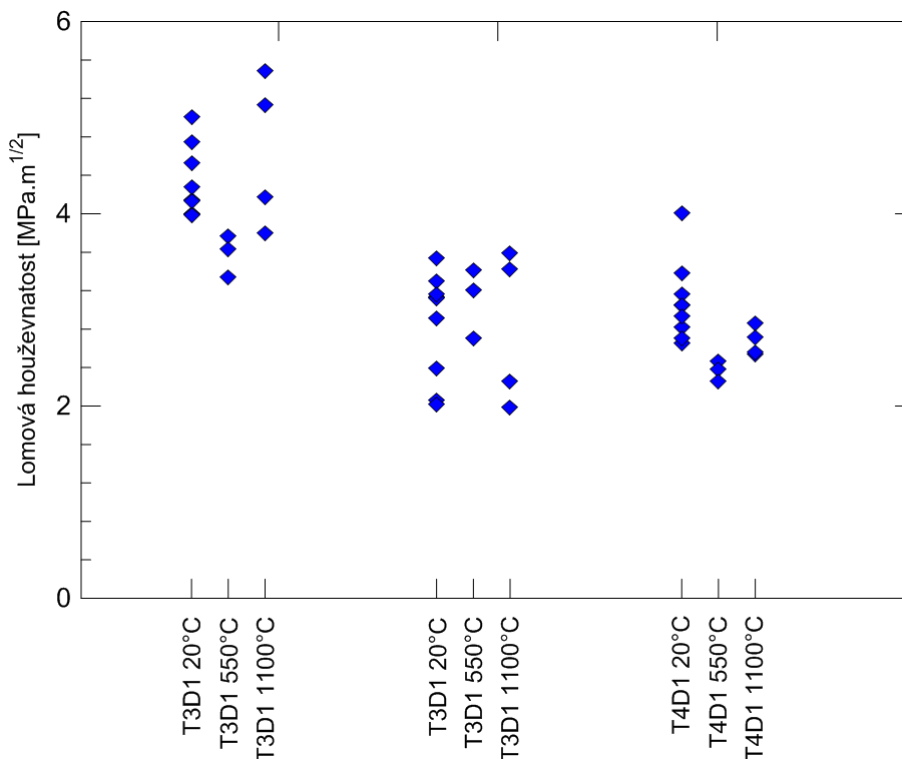
Průměrná hodnota modulu pružnosti pro kompozit s matricí č. 22 s vyšším objemovým podílem vláken ($\approx 55\%$) byla stanovena jako $170,08 \pm 12,19$ GPa, pro kompozit se stejnou matricí a nižším objemovým podílem vláken $144,78 \pm 12,60$ GPa. Pro kompozit s matricí č. 23 a s objemovým podílem vláken přibližně stejným jako v prvním případě je průměrná hodnota modulu pružnosti rovna $170,95 \pm 3,74$ GPa. Průměrná hodnota všech tří vzorků byla vypočtena z hodnot v tabulce A.4, které jsou vyneseny v grafu 5.26.



Graf 5.26: Hustota jednotlivých typů kompozitů.

5.2.4. Lomová houževnatost

Lomová houževnatost byla měřena u kompozitů o složení triethoxymethylsilan a diethoxydimethylsilan v poměru 3:1 a 4:1, při teplotách 20, 550 a 1100 °C. Kompozit T3D1 byl zastoupen dvěma vzorky, z nichž druhý měl nižší objemový podíl výztuže. Výsledky jsou vyneseny do grafu 5.27.



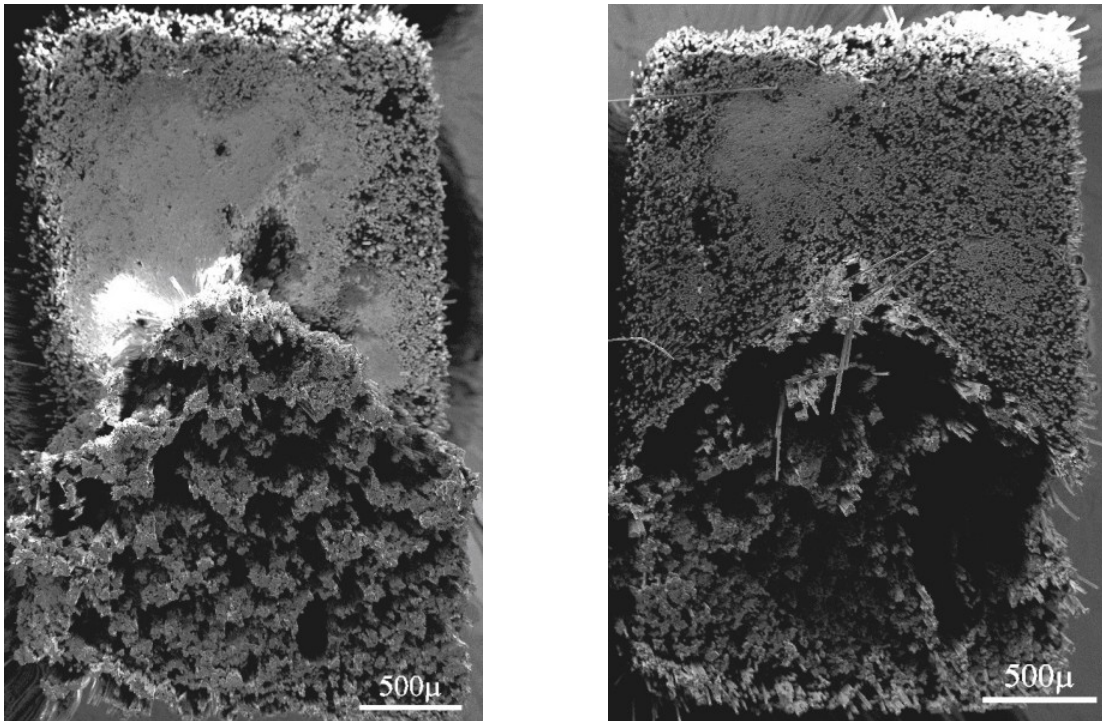
Graf 5.27: Lomová houževnatost kompozitů v závislosti na teplotě zkoušky.

5.2.5. Fraktografie

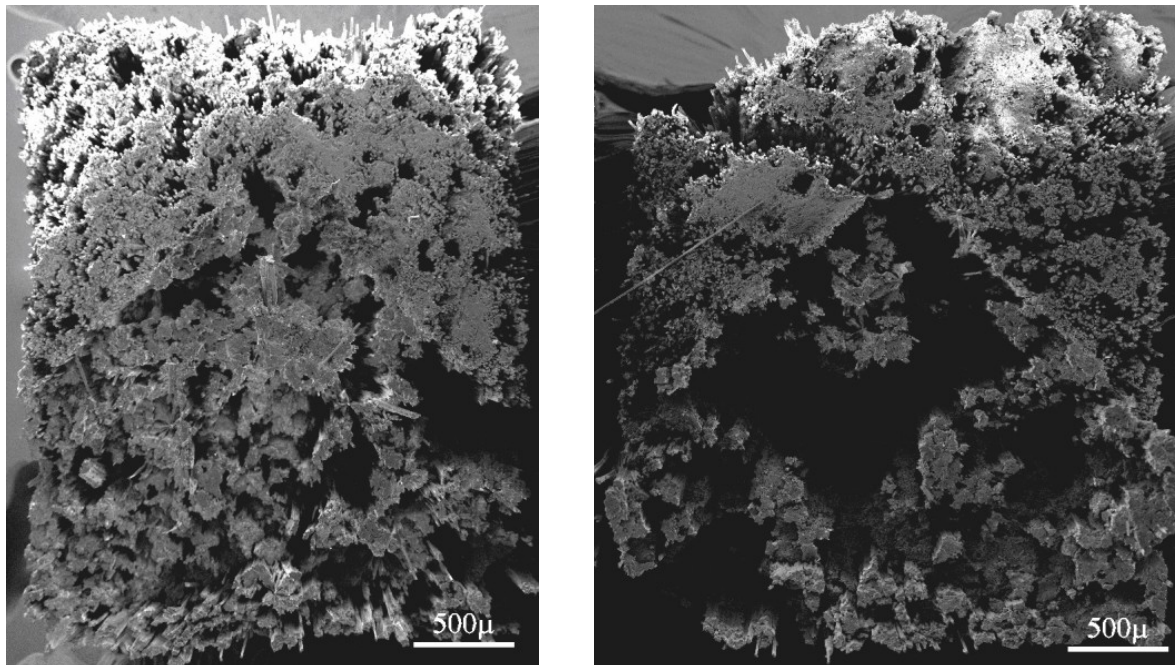
Lomové plochy zkoumaných kompozitních materiálů byly podrobeny fraktografické analýze s cílem korelovat dosažené hodnoty lomové houževnatosti s lomovými projevy. Na obrázcích 5.12, 5.13 a 5.14 jsou typické lomové plochy zkušební tělesa z provedených zkoušek lomové houževnatosti provedených při teplotě 1100 °C. Na obrázku 5.12 jsou zobrazeny snímky pro kompozit s materiálem matrice T3D1 první sady vzorků, na obrázku 5.13 druhé sady vzorků a nakonec na obrázku 5.14 jsou snímky lomových ploch pro kompozit s matricí T4D1. Detail lomové plochy z místa počátku šíření trhliny je uveden na obrázku 5.15.

Snímky lomových ploch byly vybrány tak, aby vždy byl jeden snímek ze zkušební tělesa majícího hodnotu lomové houževnatosti v horní oblasti rozptylu a jeden v dolní oblasti, pouze v případě kompozitu s matricí T4D1 je pouze jeden snímek, a to z důvodu malého rozptylu hodnot lomové houževnatosti.

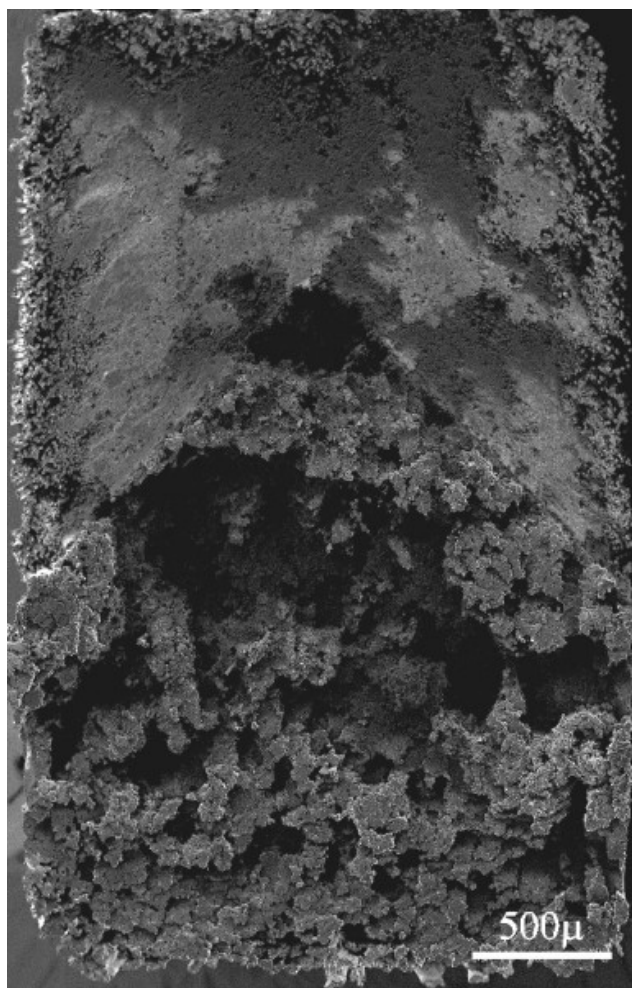
5.2. KOMPOZITY



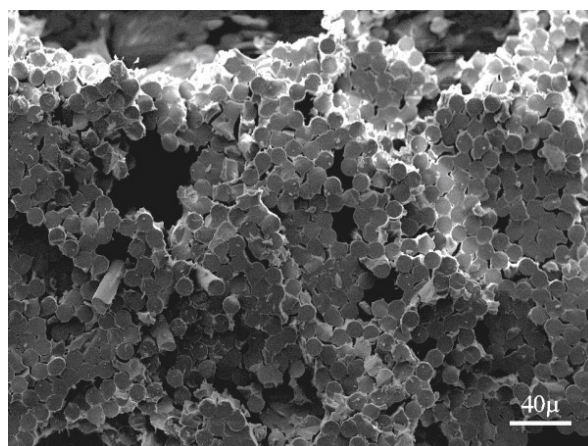
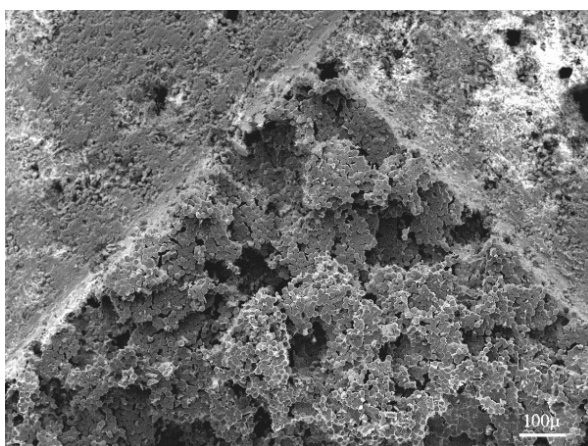
Obrázek 5.12: Ukázka typické lomové plochy první sady kompozitů s matricí T3D1 zkoušené při teplotě 1100 °C s vysokou hodnotou houževnatosti (vlevo) a s nízkou hodnotou houževnatosti (vpravo).



Obrázek 5.13: Ukázka typické lomové plochy druhé sady kompozitů s matricí T3D1 zkoušené při teplotě 1100 °C s vysokou hodnotou houževnatosti (vlevo) a s nízkou hodnotou houževnatosti (vpravo).



Obrázek 5.14: Ukázka typické lomové plochy kompozitu s matricí T4D1 zkoušeného při teplotě 1100 °C.



Obrázek 5.15: Charakteristický lomový reliéf v místě vzniku trhliny typický pro zkoumané kompozity (vlevo) a detail (vpravo).

6. Diskuze

6.1. Matrice

6.1.1. Mikrostruktura

Studium mikrostruktury matric přineslo poznatky ohledně distribuce defektů ve hmotě matric. V některých vzorcích byl zaznamenán zvýšený výskyt pórů vzniklých působením plynů uvolněných během pyrolýzy v ochranné argonové atmosféře. Matrice, které podléhají vyšší tvorbě plynů, nejsou příliš vhodné pro použití v kompozitních materiálech, protože špatná smáčivost má za následek špatný přenos napětí mezi vláknem a matricí. Také při měření tvrdosti instrumentovaným tvrdoměrem docházelo k chybným vyhodnocením, neboť se hrot vlivem podpovrchových vad často probořil.

Dále byla studována existence trhlin vzniklých díky velkým vnitřním zbytkovým napětím. Existence vysokých hodnot zbytkových napětí v matrici by měla za následek případnou destrukci výsledného kompozitu již při výrobě. Byla provedena RTG analýza, aby bylo objasněno, k jakým strukturním změnám dochází uvnitř vzorku matrice během teplotní zátěže. K analýze byl vybrán vzorek matrice č. 24, kde se zjistilo, že při teplotách mezi 1200 a 1300 °C dochází k částečné přeměně amorfního SiOC na polymorf SiO₂ cristobalit (viz obrázek 5.1). Z grafu závislosti modulu pružnosti na teplotě pro vzorek č. 24 (viz graf 5.19) vyplývá, že při těchto teplotách tato matrice dosahuje nejvyšší tvrdosti.

Závislost Vickersovy tvrdosti HV 0.2 na teplotě má u obou vzorků obdobný průběh, ale tvrdost se výrazně liší. Zatímco u vzorku č. 28 dosahuje při 1300 °C maxima, u vzorku č. 29 dochází k výraznému propadu. Pokles naměřených hodnot při vyšších teplotách u všech vzorků může být způsoben rostoucí křehkostí matric, což je dáno praskáním materiálu v okolí vpichu v průběhu indentační zkoušky.

6.1.2. Tvrdost

U matric byla měřena tvrdost dle Vickerse instrumentovaným tvrdoměrem, přičemž u vybraných matric (č. 24, 27, 28, 29 a 30) následoval ještě výpočet tvrdosti z trojrozměrné rekonstrukce vpichu. Tyto hodnoty jsou vyneseny společně s tvrdostí určenou indentačním tvrdoměrem k vzájemnému porovnání do jednoho grafu (viz grafy 5.2 – 5.6).

S výjimkou vzorku č. 28 mají obě metody v podstatě totožné výsledky, což je nejlépe vidět na polynomiální křivce 3. řádu, přičemž tvrdost určená z 3D rekonstrukce je nižší průměrně o 14 % než hodnoty tvrdosti naměřené přístrojem. To je dáno především větší přesností měření velikosti vpichu pomocí konfokálního mikroskopu a přesnější detekce konce úhlopříček díky trojrozměrné rekonstrukci povrchu. Konfokálním mikroskopem byly změřeny úhlopříčky jako delší, tedy byla stanovena větší plocha v tisku. Přitom ve výpočtu se použily hodnoty síly změřené přístrojem, takže výsledná tvrdost je menší.

U vzorku č. 28 je charakter křivky opticky stanovené tvrdosti (HV 0.2 – CF) nejprve totožný s křivkou tvrdosti změřené přístrojem (HV 0.2), ale při teplotě 1300 °C HV 0.2 – CF klesá a křivka mění svůj průběh. Od této teploty také dochází k rozptýlům v hodnotách, případně nebylo vůbec možné je změřit (viz graf 5.4, teploty 1300–1500 °C). Důvodem

6.1. MATRICE

neměřitelnosti je pórovitý charakter matrice, vlivem čehož docházelo k deformacím při vtisku, takže nebylo možné jednoznačně určit velikost úhlopříček.

Dále byly hodnoceny tvrdosti dle Vickerse (HV 0.2) a Martensovy tvrdosti (HM_S) a vyneseny pro každý vzorek matrice do společného grafu.

U vzorku č. 20 je vidět mírný nárůst tvrdosti s rostoucí teplotou, přičemž u teploty 1200 °C dochází k jejímu poklesu. Od teploty 1400 °C mají hodnoty značný rozptyl. Martensova tvrdost zde pozvolna roste do teploty 1300 °C a při teplotě 1400 °C je téměř shodná, ale je zde již znatelný rozptyl hodnot, který byl zaznamenán také pro vzorek žíhaný při teplotě 1500 °C.

U vzorku č. 22 jsou hodnoty jak pro HV 0.2 tak i HM_S stálé, bez výraznějších výkyvů. Pouze mezi teplotami 1200 a 1300 °C došlo k mírnému rozptylu hodnot.

Matrice č. 24 vykazuje s rostoucí teplotou mírný nárůst u obou typů tvrdostí. Zatímco HV 0.2 je bez výrazných rozptylů, u HM_S je tomu naopak a přesnější hodnoty jsou zaznamenány pouze u vzorku žíhaného při 1200, 1300 a 1500 °C, přičemž při 1200 a 1500 °C jsou téměř shodné (≈ 3900 MPa), viz graf 5.10 a tabulku A.8.

U matrice č. 25 jsou hodnoty převážně rozptýleny, přičemž při teplotách 1200 a 1300 °C jsou poměrně podobné, až na jednu odchýlenou hodnotu, která mohla být způsobena podpovrchovým defektem.

U vzorku matrice č. 27 je v grafu 5.12 vidět značné kolísání hodnot u HM_S . Naproti tomu tvrdost dle Vickerse vykazuje mírný rozdíl mezi pyrolyzovanou matricí a vzorkem žíhaným při teplotě 1100 °C, přičemž s rostoucí teplotou zvolna klesá a při teplotě 1500 °C dosahuje tvrdost téměř stejnou hodnotu jako vzorek v pyrolyzovaném stavu.

Vzorky č. 28 a 29 mají podobný průběh závislostí, HM_S se s teplotou mění u vzorku č. 29 výrazněji. Chemickým složením se jedná o podobné směsi monomeru T a D, pouze se liší poměrem D (viz tabulku 4.1 v části 4.2.1).

U matrice č. 30 byly hodnoceny tvrdosti pyrolyzovaného vzorku a vzorků žíhaných při teplotě 1400 a 1500 °C. Tvrdost vzorků žíhaných při nižších teplotách se zjistit nepodařilo. U vzorků, jejichž vlastnosti bylo možné změřit, byl však zaznamenán značný rozptyl. Z těchto důvodů lze usoudit, že vzorek matrice č. 30 s poměrem monomerů T1D4 pro přípravu kompozitu a další optimalizaci není vhodný.

6.1.3. Indentační modul pružnosti

U matric byl změřen modul pružnosti indentačně a z těchto hodnot vynesena závislost na teplotě. Obecně lze vypořadovat, že indentační modul pružnosti se zvyšující se teplotou expozice nejprve roste, ale od teplot 1200 nebo 1300 °C dochází k jeho poklesu. Tato změna je nejvíce patrná u vzorků matric č. 22, 27 a 29. U vzorku č. 22 jsou hodnoty značně rozptýleny, což může být způsobeno přítomností podpovrchových defektů ovlivňujících průběh zatěžovací křivky, ale je patrné, že při 1300 °C není pokles tvrdosti výrazný, jako je tomu u vzorků č. 27 a 29.

U všech vzorků dochází po teplotě 1300 °C k poklesu tvrdosti, přičemž při teplotě 1400 °C jejich tvrdost opět roste. Výjimku tvoří vzorek č. 28, který měl při teplotě žíhání 1300 °C maximální tvrdost. Možným vysvětlením tohoto chování je proces krystalizace původně amorfního materiálu za vysokých teplot.

6.1.4. Analýza vpichů

Vpichy vzniklé při zkoušce tvrdosti pomocí Vickersova indentoru byly analyzovány pomocí konfokálního mikroskopu. U každého vpichu byla provedena jeho 3D rekonstrukce a také dokumentace ve 2D za použití laseru, který poskytuje větší hloubku ostrosti než běžně používané světlo.

U vzorku č. 24 bylo možné pozorovat od teploty 1400 °C praskliny okolo vpichu. Při těchto teplotách pravděpodobně dochází ke křehnutí matric díky vzniku krystalické fáze.

Pro vzorek č. 27 je do teplot 1300 °C charakteristický tvar vpichu s velmi deformovanými hranami vpichu, což navozuje dojem, že docházelo k ve větší míře elastickým deformacím ve středech hran na rozdíl od plastické deformace působící v rozích vpichu. Tímto chováním lze vysvětlit velmi nízký modul pružnosti u tohoto vzorku. Při vyšších teplotách je patrně odtrhávání matrice na protilehlých stranách hrotu (viz obrázek 5.3), což je způsobeno patrně vlivem velkých tlakových napětí, které vyvolávají v okolí vtisku tahová napětí vedoucí k porušení materiálu.

Vzorek č. 28 (obrázek 5.4) měl velmi pórovitý povrch a od teploty 1300 °C je většina vpichů deformovaná vlivem působení těchto defektů na pole napětí vyvozované indenterem.

Pro vzorek č. 29 jsou charakteristické asymetrické vpichy, které mají proti kratší hraně delší protilehlou. Typická ukázka je na obrázku 5.5. Toto je pravděpodobně způsobeno nerovnoběžností podstavy s rovinou výbrusu. Tomu odpovídá také rozdíl hodnot srovnávaných tvrdostí změřených přístrojem a vypočtených z měření úhlopříček. U tohoto grafu se liší nejvíce.

Vpichy ve vzorku č. 30 mají při všech teplotách nepravidelný povrch, vlivem přítomnosti dutin v matrici. Jejich ukázka je na obrázku 5.6.

6.2. Kompozity

U vzorků kompozitů byl nejprve určen modul pružnosti z frekvenční analýzy elasticko-akustické emise. Naměřené hodnoty modulu pružnosti se ale lišily od předpokládaného výsledku. Protože se modul pružnosti stanovený frekvenční analýzou elasticko-akustické emise počítá z rozměrů a buď hmotnosti nebo hustoty vzorků, bylo třeba určit správnou hustotu, neboť v měření rozměrů chyba nebyla zjištěna. Zároveň byla provedena analýza mikrostruktury, pro upřesnění představy o vnitřním uspořádání vláken a matric. Mechanické vlastnosti byly testovány metodou tříbodového ohybu.

6.2.1. Mikrostruktura

Na vyleštěné ploše trámečků byly pozorovány výbrusy. Účelem pozorování výbrusů bylo zjistit míru nehomogenit a pórů uvnitř kompozitních trámečků. Na výše fotografiích 5.7 – 5.9 je vidět, že trámečky kompozitu T3D1 mají vlákna rozmístěná více do vnějších stran, zatímco blíže středu jsou rozptýlená a prostor vyplňuje spíše matrice. V určitých místech se objevují póry, a to jsou oblasti, v nichž docházelo během teplotního zatěžování ke zvýšené tvorbě odchozího plynu. Na fotografiích se zvětšením 1200× (zorné pole 256×192 μm) jsou vidět průřezy vláken.

6.2. KOMPOZITY

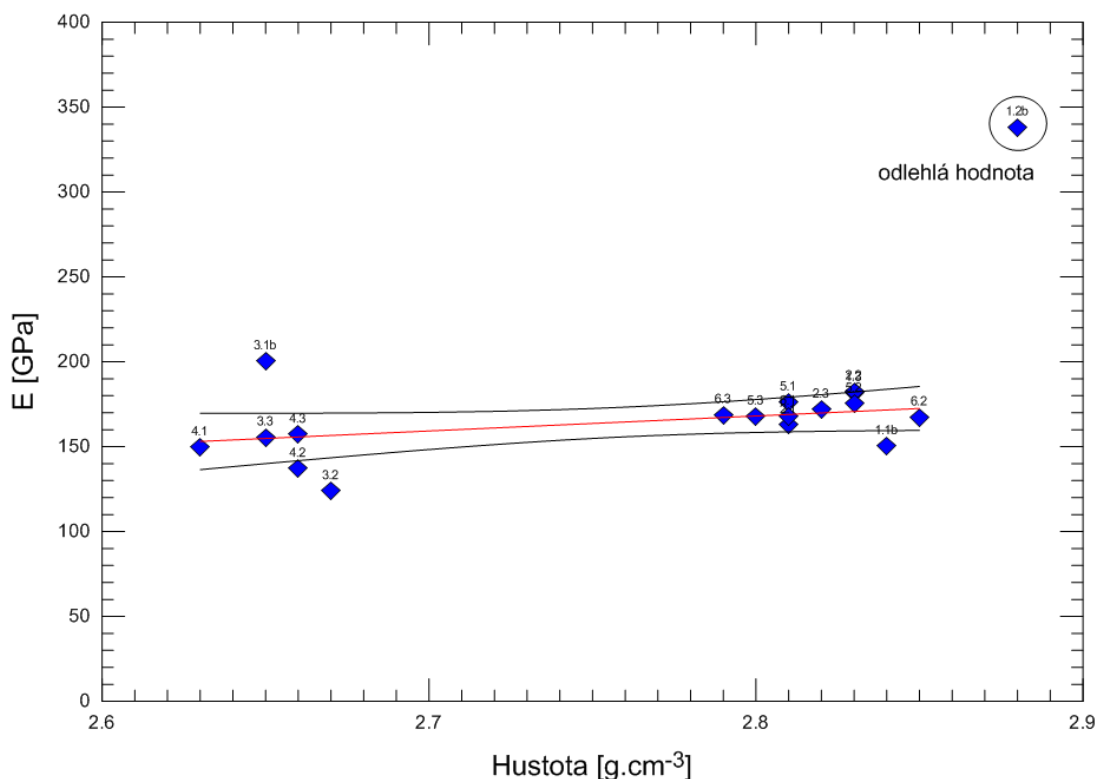
V některých případech se podařilo připravit téměř hladkou plochu, ale ve většině případů se vlákna drolila a nebylo možné je vyleštit (viz obrázek 5.11). To bylo způsobeno vydrolováním matrice v okolí vlákna během leštění. V obrázku napravo je vidět, že se kolem vláken tvoří nová fáze. Pravděpodobně vzniká mulit reakcí $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve vlákních s oxidem křemičitým obsaženým v matrici. Tím dochází k provázání vláken s matricí a dochází ke zhoršení zhouževnatujícího mechanismu typu pull-out.

6.2.2. Hustota

Metoda přípravy kompozitů namáčením vláken do polymerních směsí s sebou nese riziko nerovnoměrně rozloženého materiálu, neboť i při vysoké viskozitě směsi nemusí dojít k úplnému prosycení vláken. Navíc během pyrolýzy dochází k uvolňování sekundárních plynných produktů, které má za následek vznik pórů. Všechny tyto faktory ovlivňují hustotu výsledných kompozitů. Tato metoda však čelila problému s nasákavostí některých vzorků díky vysoké pórovitosti.

6.2.3. Elastické vlastnosti

Získané hodnoty modulu pružnosti z rezonanční metody stanovení elastických vlastností byly vyneseny do grafu jako závislost modulu pružnosti na hustotě (viz graf 6.1). Z grafu je patrné, že modul pružnosti je přímo úměrný hustotě vzorků – s rostoucí hustotou roste i modul.



Graf 6.1: Závislost modulu pružnosti E na hustotě vybraných kompozitů.

Jedna hodnota byla značně odlehlá vůči ostatním, přestože se její hustota výrazně nelišila od ostatních. Může to být způsobeno chybným změřením frekvence trámečku nebo zachycením vyššího rezonančního módu a tím změřením chybné vlastní frekvence. Vzorky s nižším obsahem výztuže mají nižší hustotu i modul pružnosti, ale to lze vysvětlit platností směšovacího pravidla.

6.2.4. Lomová houževnatost

Z grafu 5.27 je patrné, že zvýšená teplota během namáhání nemá zásadní vliv na houževnatost zkoumaného kompozitního materiálu. Vzhledem k malému počtu provedených zkoušek nelze ze statistického hlediska jednoznačně stanovit účinek teploty, navíc jsou hodnoty poměrně rozptýleny, což je dáno nehomogenitami v jednotlivých vzorcích. Nicméně lze konstatovat, že hodnoty lomové houževnatosti vzorků první skupiny T3D1 (20 °C) vykazují mírně vyšší odolnost proti porušení ve srovnání s ostatními materiály.

Rozdíl mezi první a druhou skupinou T3D1 je velmi pravděpodobně způsoben menším objemovým podílem vláken ve druhé skupině. Kompozit s matricí T4D1 vykazuje podobnou úroveň houževnatosti (20 °C) jako materiál druhé skupiny T3D1 (20 °C).

Závislost lomové houževnatosti kompozitů na teplotě nebyla prokázána. Je možné, že za teplot zvolených pro experiment nenastává žádná výrazná změna ve zhouževnatujících mechanismech. Pro přesnější vyhodnocení by bylo třeba většího množství testovacích trámečků.

6.2.5. Fraktografie

Z porovnání snímků lomových ploch ze zkušebních těles s vysokou a nízkou hodnotou houževnatosti lze usoudit jisté rozdíly v lomovém chování. První a zásadní charakteristika lomu – ve všech případech – je schodovitý charakter porušení bez významné přítomnosti pull-out mechanismu, tedy vytahování jednotlivých vláken. Tento zhouževnatující mechanismus je v malém množství pozorovatelný u vzorků vykazujících vyšší hodnoty houževnatosti (viz obrázek 5.12 vlevo). Z fraktografické analýzy vyplývá, že se vlákna neporušují samostatně, ale ve větších svazcích, což je zřetelně pozorovatelné na obrázku 5.15.

Ke snížení houževnatosti zapříčiněné malou aktivitou pull-out mechanismu dochází pravděpodobně z několika příčin. První významnou příčinou bude silné obemknutí vláken matricí díky velkým hodnotám smrštění a tím vytvoření tlakového pole neumožňujícího vytahování vláken. Dalším parametrem bude zcela jistě úroveň porozity, což je patrné srovnáním chemicky stejného materiálu (T3D1) ovšem s nižším zaplněním vlákny (první a druhá sada). V neposlední řadě mohou být příčinou i chemické reakce na rozhraní vlákno matrice. Z rentgenové analýzy bylo zjištěno, že SiOC v matrici se při teplotách v rozmezí 1200 až 1300 °C přeuspořádává na polymorfní SiO₂. Za vysokých teplot pak dochází k jeho reakci s α -Al₂O₃ ve vláknech a vzniká mulit, který může chemicky spojit vlákna a matrici dohromady.

7. Závěr

Úkolem této diplomové práce byla optimalizace rozhraní vlákno matrice pomocí volby vhodného prekurzoru pro výrobu matrice. Byla připravena série vzorků a ty byly charakterizovány jak z hlediska mikrostruktury, tak i mechanických vlastností. Na základě výsledků těchto experimentů a dalších informací (vlastnosti polymeru, chování při pyrolyze, smršťení, oxidační úbytky) byly zvoleny dva typy prekurzorů, z nichž byly dále připraveny kompozitní materiály pro další charakterizaci.

Tyto kompozity byly vyrobeny tak, aby bylo možno porovnat vlastnosti dvou zvolených matric (T3D1 a T4D1) při stejném objemovém podílu vláken ($\approx 55\%$) a vlastnosti jedné matrice (T3D1) při dvou různých objemových podílech vláken.

Na základě studia mikrostruktury byla zjištěna rozdílná pórovitost u různých typů matric. Se zvyšující se teplotou žíhání rostla křehkost matric díky změně mikrostruktury z plně amorfního stavu na krystalický, což mělo za následek pokles tvrdosti. Tvrdost u matric v pyrolyzovaném stavu byla nejvyšší u vzorků č. 22 a 23. V průběhu rostoucích teplot u nich nedocházelo ke kolísání tvrdosti jako tomu bylo u ostatních vzorků. Tyto materiály byly dále použity pro výrobu kompozitů. Také z hodnot modulu pružnosti byl jako vhodný kandidát určen především vzorek matrice č. 22 se složením monomerů T a D v poměru 3:1. Co se týče kompozitů, ke změření hustoty se s ohledem na uzavřenou pórovitost vzorků osvědčilo hydrostatické stanovení Archimédovým způsobem. Studium mikrostruktury kompozitů ukázalo na problematiku nehomogenního rozložení vláken v matrici. Dále bylo zjištěno, že při tepelném namáhání dochází zřejmě k reakci mezi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve vláknech a polymorfním SiO_2 vznikajícím přeuspořádáním SiOC v matrici. Z tohoto důvodu není výpočet modulu pružnosti směšovacími pravidly na základě znalosti objemového podílu vláken zcela spolehlivou metodou. Taktéž lomová houževnatost kompozitů byla ovlivněna silným spojením vlákna s matricí, což mělo za následek zhoršený efekt mechanismu pull-out. Příčinou může být silné obemknutí vláken matricí díky velkým hodnotám smršťení a tím vytvoření tlakového pole neumožňujícího vytahování vláken nebo chemické reakce na rozhraní vlákno-matrice.

Další řešení této problematiky by se mělo zaměřit na zlepšení homogenity kompozitů, eliminace pórovitosti a v neposlední řadě povrchovou úpravou vláken, která by zvýšila efektivitu pull-out mechanismu a tím by vedla ke zvýšení houževnatosti materiálu.

Literatura

- [1] PTÁČEK, L.: *Nauka o materiálu I*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., druhé vydání, 2002, ISBN 80-7204-248-3, 392 s.
- [2] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D.: *Úvod do studia materiálů*. Praha: VŠCHT, první vydání, 2005, ISBN 80-7080-568-4, 190 s.
- [3] KOŘÍNEK, Z.: *Kompozity*. 2005, [online, cit. 21.9.2010].
URL: <<http://www.volny.cz/zkorinek/>>
- [4] AKOVALI, G.: *Handbook of Composite Fabrication*. Exeter, UK: Rapra Technology Ltd., první vydání, 2001, ISBN 1-85957-263-4, 196 s., [online, cit. 6.4.2011].
URL: <<http://books.google.cz/books?id=A4Xq0UsYLYC>>
- [5] FOLLER, B.: *Polymerní kompozity ve stavebnictví a strojírenství*, [online, cit. 22.4.2011].
URL: <http://www.ums.zcu.cz/files/NPV/ppt/Foller_Materialy.pdf>
- [6] DUCHÁČEK, V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: VŠCHT, druhé vydání, 2006, ISBN 80-7080-617-6, 280 s., [online].
URL: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/>
- [7] CHAWLA, K. K.: *Composite Materials: Science and Engineering*. New York: Springer, druhé vydání, 1998, ISBN 0-387-98409-7, 483 s.
- [8] CARTER, C. B., NORTON, M. G.: *Ceramic materials: science and engineering*. New York, USA: Springer, první vydání, 2007, ISBN 0-387-46270-8, 716 s., [online, cit. 16.4.2011].
URL: <http://books.google.cz/books?id=aE_VQ8I240oC>
- [9] AUTORSKÝ KOLEKTIV: *Výkladový slovník z oborů keramiky, žáruvzdorných materiálů, skla a maltovin*. Praha: ČSVTS – Silikátová společnost České republiky, první vydání, 2002, ISBN 80-02-01504-5, 135 s.
- [10] LOW, I. M.: *Ceramic Matrix Composites : Microstructure, properties and applications*. UK: Woodhead Publishing Ltd, první vydání, 2006, ISBN 1-85573-942-0, 633 s.
- [11] JANČÁŘ, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, první vydání, 2003, ISBN 80-214-2443-5, 194 s.
- [12] ASKELAND, D. R., WEBSTER, P.: *The Science and Engineering of Materials*. London, UK: Chapman & Hall, druhé vydání, 1990, ISBN 0-412-34260-X, 896 s.
- [13] Matbase – Material Properties Database: *Material properties of fibers*. 2009, [online, cit. 14.10.2010].
URL: <<http://www.matbase.com/material/fibres/>>

LITERATURA

- [14] SLABÁKOVÁ, L.: *Šíření trhlin skloněných k rozhraní keramických laminátů*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Brno, 2010, 73 s., vedoucí diplomové práce Ing. Zdeněk Chlup, PhD.
- [15] Informační a vzdělávací centrum kompozitních technologií: *Nanokompozity*. [online, cit. 28.2.2011].
URL: <<http://www.kompozity.info/index.php?pr=15>>
- [16] TWARDOWSKI, T. E.: *Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization*. Lancaster (PA), USA: DEStech Publications Inc., první vydání, 2007, ISBN 1-932078-54-1, 569 s., dostupná online.
URL: <<http://books.google.cz/books?id=qxMETrDPMN4C>>
- [17] KRENKEL, W., NASLAIN, R., SCHNEIDER, H.: *High Temperature Ceramic Matrix Composites*. Weinheim: WILEY-VCH, první vydání, 2001, ISBN 3-527-30320-0, 904 s.
- [18] DOBOŠ, P.: *Příprava biokeramických materiálů pro medicínské aplikace*. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 2010, 33 s., vedoucí bakalářské práce doc. Dr. Ing. Martin Palou.
- [19] WIKIPEDIA: *Sol gel*. 2011, [online, cit. 24.4.2011].
URL: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Sol_gel>
- [20] PELČÁK, V.: *Tenké transparentní vrstvy pro elektrochromní součástky*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno, 2008, 44 s., vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [21] KOPELIOVICH, D.: *Fabrication of Ceramic Matrix Composites by Liquid phase Infiltration*. 2010, [online, cit. 25.2.2011].
URL: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=fabrication_of_ceramic_matrix_composites_by_liquid_phase_infiltration>
- [22] MAZDIYASNI, K. S.: *Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization*. New Jersey: Noyes Publication / William Andrew, první vydání, 1990, ISBN 0-8155-1233-3, 515 s., dostupná online.
URL: <<http://books.google.cz/books?id=tIcwh6i-w5MC>>
- [23] PAIPETIS, S. A., PAPANICOLAOU, G. C.: *Engineering Applications of New Composites*. UK: Omega Scientific, první vydání, 1988, ISBN 1-870199-02-2, 550 s.
- [24] KAJPAKJIAN, S.: *Manufacturing Engineering and Technology*. Reading, USA: Addison-Wesley, první vydání, 1989, ISBN 0-201-12849-7, 1199 s.
- [25] European Committee for Standardization, Brussels: *CEN EN 843-4 – Advanced technical ceramics – Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature – Part 4: Vickers, Knoop and Rockwell superficial hardness*. 2005, CEN 843-4.

- [26] KELAR, L.: *Příprava ochranných vrstev na polymerní materiály metodou plazmochemické depozice*. Bakalářská práce, Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká, Brno, 2007, 46 s., vedoucí bakalářské práce RNDr. Vilma Buršíková, Ph.D. [online, cit. 24.4.2011].
URL: <http://is.muni.cz/th/106097/prif_b/Kelar-Priprava_ochrannych_vrstev_na_polymerni_materialy_metodou_plazmochemicke_depozice.pdf>
- [27] KOPELIOVICH, D.: *Fracture Toughness*. 2009, [online, cit. 3.5.2011].
URL: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=fracture_toughness>
- [28] KOPELIOVICH, D.: *Flexural strength tests of ceramics*. 2010, [online, cit. 3.5.2011].
URL: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=flexural_strength_tests_of_ceramics>
- [29] Giordano, R. A.: *VITA Machinable Ceramics*. 2008, [online, cit. 28.2.2011].
URL: <<http://www.dentalcompare.com/Featured-Articles/2204-VITA-Machinable-Ceramics/>>
- [30] DLOUHÝ, I., KOTOUL, M., VYSLOUŽIL, T., aj.: *Crack resistance curve in glass matrix composite reinforced by long Nicalon[®] fibres*. *Journal of Materials Science*, ročník 43, 2008: s. 4022–4030, ISSN 0022-2461.
URL: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-2317-z>>
- [31] CHLUP, Z., ČERNÝ, M., STRACHOTA, A., aj.: *Modified polysiloxane based ceramic matrix for long fibre reinforced composite materials*. In *Proceedings of the 14th European Conference on Composite Materials*, ročník 14, Budapest, Hungary, 2010.
- [32] Český normalizační institut, Praha: *ČSN EN 623-2 – Speciální technická keramika, monolitická keramika. Všeobecné a strukturální vlastnosti. Část 2: Stanovení hustoty a pórovitosti*. 1995, ČSN 623-2.
- [33] *Operating Instructions for the GrindoSonic MK5i instrument*.

Všechny zde uvedené URL zdrojů byly na příslušných internetových adresách dostupné ke dni 18. května 2011.

8. Seznam použitých zkratek a symbolů

CMCs	Keramické kompozity (Ceramic Matrix Composites), nebo také kompozity s uhlíkovou maticí (Carbon Matrix Composites).
CNB	Metoda zkoušky ohybu s Chevronovým zářezem (Chevron Notch Beam).
CVD	Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition).
D	Diethoxydimethylsilan.
E_{IT}	Indentační modul pružnosti.
HM_S	Martensova tvrdost.
HU	Univerzální tvrdost.
HV F	Hodnota tvrdosti dle Vickerse při použité síle F .
K	Faktor intenzity napětí.
MMCs	Kompozity s kovovou maticí (Metal Matrix Composites).
PMCs	Kompozity s polymerní maticí (Polymer Matrix Composites).
PIP	Metoda infiltrace polymeru s následnou pyrolýzou (Polymer Infiltration and Pyrolysis).
Q	Tetraethoxysilan.
Ra	Jednotka drsnosti povrchu, představuje nejvyšší hodnotu střední aritmetické výšky nerovnosti (profilu).
RMI	Infiltrace reakční taveniny (Reactive Melt Infiltration Process).
SEVNB	Metoda zkoušky ohybu se zářezem V (Single-Edge-V-Notched Beam).
SIP	Infiltrace keramické břečky (Slurry Infiltration Process).
T	Triethoxymethylsilan.
TET	Triethoxyethylsilan.
TPR	Triethoxypropylsilan.
ÚMCH AV ČR	Ústav makromolekulární chemie Akademie věd ČR.
ÚSMH AV ČR	Ústav struktury a mechaniky hornin Akademie věd ČR.
ϵ	(Relativní) deformace.
σ_p	Mez pevnosti.
σ_n	Normálové napětí.

A. Příloha

A.1. Tabulky

Tabulka A.1: Přehled komerčně dostupných oxidových vláken [17].

Producer Fiber	Composition (Wt-%)	Diameter (μm)	Density (g/cm^3)	Tensile strength/ modulus (MPa/GPa)	Production technique/ structure	Approx. price
3M Nextel 720	Al_2O_3 : 85 SiO_2 : 15	10–12	3.4	2100/260	Sol-Gel/ 59 vol.% α - Al_2O_3 + 41 vol.% Mullite	€790/kg (1500 den) €600/kg (3000 den)
3M Nextel 610	Al_2O_3 : >99	10–12	3.9	3100/380	Sol-Gel/ α - Al_2O_3	€790/kg (1500 den) €600/kg (3000 den) €440/kg (10000 den)
3M Nextel 550	Al_2O_3 : 73 SiO_2 : 27	10–12	3.03	2000/193	Sol-Gel/ γ - Al_2O_3 + $\text{SiO}_{2\text{amorph}}$.	€590/kg (2000 den)
3M Nextel 440	Al_2O_3 : 70 SiO_2 : 28 B_2O_3 : 2	10–12	3.05	2000/190	Sol-Gel/ γ - Al_2O_3 + Mullite + $\text{SiO}_{2\text{amorph}}$.	€500/kg (2000 den)
3M Nextel 312	Al_2O_3 : 62.5 SiO_2 : 24.5 B_2O_3 : 13	10–12	2.7	1700/150	Sol-Gel/Mullite + amorph. or 100 % amorph	€260/kg (1800 den)
Sumitomo <i>Alter</i>	Al_2O_3 : 85 SiO_2 : 15	10/15	3.3	1800/210	Polyaluminoxane/ γ - Al_2O_3	€640– 720/kg
Nitivity <i>Nitivity</i> <i>ALF</i>	Al_2O_3 : 72 SiO_2 : 28	7	2.9	2000/170	Sol-Gel/ γ - Al_2O_3	€390/kg (twisted yarn, twists: 10–15)
Mitsui <i>Almax-B</i>	Al_2O_3 : 60– 80 SiO_2 : 40–20	7–10	2.9	Not available	Unknown/ δ - Al_2O_3	Price not available

A.1. TABULKY

Tabulka A.2: Přehled komerčně dostupných neoxidových vláken [17].

Producer Fiber	Composition (Wt.-%)	Diameter (μm)	Density (g/cm^3)	Tensile strength/ modulus (MPa/GPa)	Production technique/ structure	Approx. price
Nippon Carbon Hi-Nicalon „S“	Si: 68.9 C: 30.9 O: 0.2	12	3.10	2600/420	Polycarbosilane/ β -SiC	€7000/kg >10 kg
Nippon Carbon <i>Hi-Nicalon</i>	Si: 63.7 C: 35.8 O: 0.5	14	2.74	2800/270	Polycarbosilane/ β -SiC + C	€3250/kg >10 kg
Nippon Carbon <i>Nicalon NL-200/201</i>	Si: 56.5 C: 31.2 O: 12.3	14	2.55	3000/220	Polycarbosilane/ β -SiC + SiO ₂ + C	€1000/kg >10 kg
UBE Industries <i>Tyranno Fiber SA 3</i>	Si: 67.8 C: 31.3 O: 0.3 Al: <2	10/7.5	3.10	2800/380	Polycarbosilane/ β -SiC _{cryst.} + ...	€6500/kg >10 kg
UBE Industries <i>Tyranno Fiber ZMI</i>	Si: 56.1 C: 34.2 O: 8.7 Zr: 1.0	11	2.48	3400/200	Polycarbosilane/ β -SiC + ...	€1400/kg >10 kg
UBE Industries <i>Tyranno Fiber LoxM</i>	Si: 55.4 C: 32.4 O: 10.2 Ti: 2.0	11	2.48	3300/187	Polycarbosilane/ β -SiC _{amorph.} + ...	€1200/kg >10 kg
UBE Industries <i>Tyranno Fiber S</i>	Si: 50.4 C: 29.7 O: 17.9 Ti: 2.0	8.5/11	2.35	3300/170	Polycarbosilane/ β -SiC _{amorph.} + ...	€1000/kg >10 kg
COI Ceramics <i>Sylramic-iBN</i>	SiC/BN	10	3.00	3000/400	Precursor- polymer/ SiC/BN and other phases	€10500/kg >10 kg
COI Ceramics <i>Sylramic</i>	SiC: 96.0 TiB ₂ : 3.0 B ₄ C: 1.0 O: 0.3	10	2.95	2700/310	Precursor- polymer/ SiC and other phases	€8500/kg >10 kg
Specialty Materials <i>SCS-Ultra</i>	SiC on C	140 (with carbon fiber core)	3.0	5865/415	CVD on C-filament/ β -SiC on C	€16400/kg
Specialty Materials <i>SCS-9A</i>	SiC on C	78 (with carbon fiber core)	2.8	3450/307	CVD on C-filament/ β -SiC on C	€19600/kg
Specialty Materials <i>SCS-6</i>	SiC on C	140 (with carbon fiber core)	3.0	3450/380	CVD on C-filament/ β -SiC on C	€4850/kg
Tisics <i>Sigma</i>	SiC on W	100/140 (with tungsten wire core)	3.4	4000/400	CVD on W-filament/SiC on W	Price not available

A.2. Naměřené hodnoty

V této části přílohy jsou zveřejněny tabulky s naměřenými hodnotami pro testované vzorky. Nejprve jsou uvedeny tabulky s naměřenými hodnotami hustoty (tabulka A.3) a modulů pružnosti (tabulka A.4) kompozitů. Pro srovnání je též uvedena tabulka A.5 s vlastnostmi komerční pryskyřice M 130. Za ní poté následují tabulky s naměřenými hodnotami pro tvrdost (tabulky A.6 – A.8) a indentační modul pružnosti (tabulka A.9).

Tabulka A.3: Přehled hodnot při měření hustoty kompozitů ρ_c ($g \cdot cm^{-3}$).

Kompozit	Matrice	m_{air} [g]	m_{H_2O} [g]	T_{H_2O} [°C]	ρ_{H_2O} [g/cm ⁻³]	ρ_{air} [g/cm ⁻³]	ρ_c [g/cm ⁻³]
1.1	T3D1	1,0620	0,6893	22,70	0,99764	0,00124	2,8428
1.2	T3D1	1,1234	0,7354	22,70	0,99764	0,00124	2,8885
1.3	T3D1	1,1239	0,7277	22,70	0,99764	0,00124	2,8300
2.1	T3D1	1,1075	0,7142	22,70	0,99764	0,00124	2,8093
2.2	T3D1	1,0984	0,7105	22,70	0,99764	0,00124	2,8250
2.3	T3D1	1,0995	0,7100	22,70	0,99764	0,00124	2,8162
3.1	T3D1	1,2245	0,7638	22,50	0,99768	0,00124	2,6517
3.2	T3D1	1,2287	0,7691	22,50	0,99768	0,00124	2,6672
3.3	T3D1	1,2307	0,7674	22,50	0,99768	0,00124	2,6502
4.1	T3D1	1,1869	0,7369	22,50	0,99768	0,00124	2,6314
4.2	T3D1	1,1816	0,7380	22,50	0,99768	0,00124	2,6575
4.3	T3D1	1,2398	0,7756	22,50	0,99768	0,00124	2,6646
5.1	T4D1	1,2069	0,7785	22,50	0,99768	0,00124	2,8107
5.2	T4D1	1,1784	0,7634	22,50	0,99768	0,00124	2,8329
5.3	T4D1	1,1972	0,7710	22,50	0,99768	0,00124	2,8025
6.1	T4D1	1,1835	0,7626	22,50	0,99768	0,00124	2,8053
6.2	T4D1	1,1407	0,7407	22,50	0,99768	0,00124	2,8451
6.3	T4D1	1,1791	0,7578	22,50	0,99768	0,00124	2,7922

m_{air} ... hmotnost kompozitů na vzduchu,

m_{H_2O} ... hmotnost kompozitů po ponoření a vytlačení vzduchových bublin,

T_{H_2O} ... teplota vody v nádobě,

ρ_{H_2O} ... hustota vody v nádobě při dané teplotě,

ρ_{air} ... hustota vzduchu,

ρ_c ... hustota kompozitu stanovená hydrostatickým způsobem.

A.2. NAMĚŘENÉ HODNOTY

Tabulka A.4: Základní parametry vzorků a modul pružnosti E (GPa) vypočtený z průměrné hodnoty frekvenční analýzy elasticko-akustické emise.

Kompozit	Matrice	m_{air} [g]	l [mm]	b [mm]	w [mm]	ρ_c [g/cm ⁻³]	f [kHz]	E [GPa]
1.1	T3D1	1,06	48,42	2,45	3,95	2,26	7,75	150,55
1.2	T3D1	1,13	48,53	2,50	3,91	2,37	11,70	338,39
1.3	T3D1	1,12	48,86	2,51	3,87	2,37	8,60	182,02
2.1	T3D1	1,11	48,90	2,58	3,85	2,28	8,36	162,88
2.2	T3D1	1,10	48,02	2,52	3,88	2,35	8,93	182,88
2.3	T3D1	1,10	48,98	2,45	3,93	2,33	8,13	172,05
3.1	T3D1	1,23	48,62	3,25	3,85	2,02	12,10	200,48
3.2	T3D1	1,23	48,48	3,23	3,88	2,02	9,49	123,95
3.3	T3D1	1,05	48,35	3,20	3,87	2,06	10,61	155,69
4.1	T3D1	1,19	49,30	3,13	3,79	2,03	9,86	149,76
4.2	T3D1	1,18	49,01	3,12	3,77	2,05	9,46	137,14
4.3	T3D1	1,99	49,53	3,18	3,87	2,03	10,10	157,35
5.1	T4D1	1,67	49,20	2,72	3,85	2,35	9,04	176,42
5.2	T4D1	1,18	48,51	2,60	3,87	2,41	8,86	175,57
5.3	T4D1	1,76	49,16	2,65	3,92	2,34	8,65	168,12
6.1	T4D1	1,18	49,17	2,61	3,95	2,34	8,49	168,04
6.2	T4D1	1,14	48,14	2,60	3,86	2,36	8,77	167,48
6.3	T4D1	1,18	49,40	2,67	3,84	2,33	8,65	168,89

m_{air} ... hmotnost kompozitů na vzduchu,

l ... délka,

b ... tloušťka,

w ... šířka,

ρ_c ... hustota kompozitu,

f ... frekvence,

E ... modul pružnosti.

Tabulka A.5: Vlastnosti komerční pryskyřice M 130.

M 130	Hodnota	
	1000 °C	1550 °C
E_{IT} [GPa]	$63,4 \pm 2,71$	$80,28 \pm 5,63$
HV 0.2	$1369,47 \pm 91,82$	$1295,96 \pm 28,54$
HM_S [GPa]	$3739,2 \pm 194,79$	$4718,6 \pm 298,92$

Tabulka A.6: Průměrné hodnoty tvrdosti dle Vickerse HV 0.2 změřené přístrojem Zwick Z2.5.

Vz.	Ozn.	HV 0.2					
		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
20	T2D1	936,94 ± 36,31	1145,56 ± 49,91	1216,32 ± 78,83	1363,61 ± 47,36	1356,26 ± 271,09	1273,42 ± 68,92
22	T3D1	1117,95 ± 41,43	1132,58 ± 41,05	1287,54 ± 58,88	1375,33 ± 76,15	1370,55 ± 56,36	1249,67 ± 78,44
23	T4D1	1102,68 ± 22,07	1327,62 ± 33,52	1444,67 ± 87,24	1353,67 ± 90,45	1356,19 ± 29,33	1190,34 ± 48,71
24	Q1D4	831,79 ± 50,22	920,35 ± 59,17	1078,58 ± 52,61	1102,40 ± 60,27	1104,87 ± 61,95	1049,80 ± 28,35
25	Q1D3	1007,72 ± 36,57	1129,79 ± 70,64	1336,41 ± 72,92	1227,03 ± 36,62	1377,72 ± 126,17	1166,61 ± 59,86
27	TPR2D1	1061,31 ± 27,57	1240,37 ± 40,91	1205,37 ± 43,59	1080,22 ± 42,34	1073,75 ± 49,54	1032,36 ± 17,61
28	T1D1	—	1148,80 ± 58,67	1289,07 ± 58,46	1312,88 ± 49,76	1264,88 ± 104,96	1088,22 ± 40,82
29	T1D2	920,72 ± 41,41	1079,19 ± 49,79	1199,93 ± 43,20	1297,41 ± 56,96	1146,49 ± 62,01	1127,65 ± 31,09
30	T1D4	872,16 ± 42,45	—	—	—	1223,99 ± 75,26	1094,92 ± 54,47

Tabulka A.7: Průměrné hodnoty tvrdosti dle Vickerse HV 0.2 získané měřením opticky pomocí CFM.

Vz.	Ozn.	HV 0.2 CFM					
		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
24	Q1D4	708,49 ± 46,11	775,18 ± 39,34	936,71 ± 28,62	919,47 ± 51,93	934,75 ± 105,24	891,58 ± 53,76
27	TPR2D1	852,25 ± 34,09	1049,63 ± 12,47	1070,60 ± 75,55	901,41 ± 51,88	958,38 ± 38,10	850,58 ± 45,22
28	T1D1	—	984,88 ± 44,40	1144,58 ± 93,56	1034,17 ± 74,25	947,10 ± 24,33	926,54 ± 45,56
29	T1D2	835,99 ± 34,94	1005,94 ± 69,99	1106,79 ± 47,20	1134,99 ± 50,70	1106,79 ± 44,85	1018,86 ± 52,46
30	T1D4	763,12 ± 27,37	—	—	—	1018,67 ± 15,85	973,69 ± 37,25

Tabulka A.8: Průměrné hodnoty Martensovy tvrdosti HM_S (MPa).

Vz.	Ozn.	HM_S [MPa]					
		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
20	T2D1	3611,80 ± 68,07	3913,20 ± 199,77	4410,20 ± 192,07	3925,60 ± 177,65	3484,83 ± 694,80	3696,00 ± 1704,36
22	T3D1	3894,20 ± 251,46	4044,20 ± 122,98	4365,17 ± 487,83	4067,40 ± 284,84	4571,20 ± 149,85	4138,00 ± 124,36
23	T4D1	4155,40 ± 93,68	4625,20 ± 161,87	5066,80 ± 185,31	4453,60 ± 137,00	4403,60 ± 245,00	4575,57 ± 566,84
24	Q1D4	2729,33 ± 324,78	3187,00 ± 201,92	3948,40 ± 57,86	4483,80 ± 89,09	3534,60 ± 159,43	3991,83 ± 44,58
25	Q1D3	3623,80 ± 182,04	4189,20 ± 234,93	4361,20 ± 53,83	4083,60 ± 390,13	3976,60 ± 200,28	3726,20 ± 215,83
27	TPR2D1	3397,60 ± 39,42	3511,20 ± 91,13	4950,00 ± 134,20	3159,40 ± 45,93	3577,40 ± 88,88	4430,60 ± 27,67
28	T1D1	—	2403,60 ± 143,25	2963,60 ± 89,07	4036,20 ± 613,27	4204,80 ± 59,56	3186,80 ± 268,92
29	T1D2	2424,20 ± 100,75	2476,50 ± 708,41	3607,40 ± 49,26	2975,33 ± 101,77	3881,40 ± 85,93	2951,50 ± 134,99
30	T1D4	2781,60 ± 618,09	—	—	—	4082,20 ± 270,61	3230,20 ± 181,69

Tabulka A.9: Průměrné hodnoty indentačního modulu pružnosti matic E_{IT} (GPa).

Vz.	Ozn.	E_{IT} [GPa]					
		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
20	T2D1	63,15 ± 0,29	68,29 ± 3,02	75,70 ± 4,02	66,25 ± 1,82	59,32 ± 10,99	61,29 ± 9,63
22	T3D1	71,14 ± 1,96	71,23 ± 3,12	74,85 ± 11,17	73,73 ± 4,73	78,06 ± 2,24	72,20 ± 3,23
23	T4D1	71,21 ± 2,00	79,62 ± 2,16	87,31 ± 2,56	78,54 ± 1,69	76,37 ± 3,78	83,73 ± 2,43
24	Q1D4	48,51 ± 5,04	55,52 ± 3,40	69,23 ± 0,59	75,74 ± 1,74	61,70 ± 2,96	67,14 ± 0,93
25	Q1D3	63,68 ± 4,02	71,93 ± 3,97	74,79 ± 1,92	71,74 ± 4,32	68,74 ± 2,96	63,56 ± 2,79
27	TPR2D1	56,10 ± 0,55	59,83 ± 1,07	83,27 ± 2,50	56,22 ± 0,94	61,97 ± 1,55	74,93 ± 0,43
28	T1D1	—	45,77 ± 2,15	55,05 ± 1,82	69,77 ± 9,84	70,95 ± 0,89	54,54 ± 4,46
29	T1D2	44,87 ± 1,78	45,87 ± 10,66	66,10 ± 1,50	52,83 ± 1,87	69,66 ± 6,20	54,13 ± 1,40
30	T1D4	48,46 ± 9,64	—	—	—	69,47 ± 4,35	56,38 ± 2,81