

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Polymerní kompozity pro aditivní technologie

Polymer composites for additive technologies

AUTOR:	Jakub Antoň
STUDIJNÍ PROGRAM:	Výroba a ekonomika ve strojírenství
VEDOUCÍ PRÁCE:	Ing. Taťana Vacková, Ph.D

PRAHA 2018

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

.....

Podpis

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou adheze v kompozitních materiálech s polymerní matricí. Teoretická část pojednává o základních principech adheze v oblasti kompozitních materiálů a zároveň poskytuje informace o kompozitních materiálech jako takových a jejich výrobě. V praktické části je popsán experiment s kompozitními vzorky obsahující polyamidovou matrici v upraveném stavu s krátkými skleněnými vlákny.

Klíčová slova

Adheze, kompozit, matrice, polyamid, výztuž.

Annotation

This bachelor thesis deals with adhesion in composite materials with polymer matrix. The theoretical part describes principles of adhesion in the composite materials and also provides information about composite materials as such and about their production. The practical part describes an experiment with composite samples containing a modified polyamide matrix with glass fibers.

Keywords

Adhesion, composite, matrix, polyamide, reinforcement.

Poděkování

Rád bych poděkoval Ing. Taťaně Vackové, Ph.D. a Ing. Zdeňce Jeníkové, Ph.D. za pomoc při zpracování této bakalářské práce, za cenné rady a nekonečnou trpělivost.

Obsah

Úvod.....	9
Teoretická část	
1. Základní pojmy a definice kompozitních materiálů	10
1.1. Adheze.....	10
1.2. Měření adheze	12
1.2.1. Přímé metody měření adheze.....	13
1.2.2. Porovnávací metody	14
1.3. Matrice	15
1.3.1. Polymerní matrice.....	15
1.4. Sekundární fáze.....	19
1.4.1. Částicové sekundární fáze	19
1.4.1. Vláknová sekundární fáze.....	20
2. Technologie výroby kompozitu s polymerní matricí	22
2.1. Konvenční metody	23
2.1.1. Ruční kladení	23
2.1.2. Lisování	25
2.2. Aditivní technologie.....	26
2.2.1. 3D tisk kompozitních materiálů.....	26
Praktická část	
3. Použité materiály	27
3.1. Matrice	27
3.2. Sekundární fáze.....	28
3.2.1. Separátor	28
4. Příprava vzorků	29
4.1. Postup přípravy vzorků se sklíčkem	29

4.2.	Postup přípravy kompozitních vzorků	30
5.	Testování vzorků	32
5.1.	Zkouška tahem	32
5.2.	Provedení tahové zkoušky.....	32
5.3.	Test navlhavosti	33
5.4.	DSC.....	34
5.5.	Pozorování na světelném mikroskopu	34
6.	Výsledky a diskuze.....	35
6.1.	Tahová zkouška.....	35
6.2.	Vyhodnocení lomové plochy z tahové zkoušky.....	36
6.1.	Vyhodnocení tahové zkoušky	38
6.2.	Vyhodnocení testu navlhavosti	39
6.3.	Vyhodnocení testu DSC	40
6.4.	Vyhodnocení pozorování na světelném mikroskopu	42
7.	Závěr.....	44
	Bibliografie	46
	Seznam použitých obrázků	47
	Seznam použitých tabulek.....	49
	Seznam použitých zkratk	49

Úvod

Kompozitní materiály provází lidstvo již tisíce let, od dřevnatých stébel bambusů, přes otomanský luk až po polymerní kompozity, tak jak je známe dnes. I přes tento fakt jsou kompozity stále více populární, ať už se jedná o strojírenství, o sport nebo dokonce svět módy. Kompozity si nachází své uplatnění v každodenním životě každého z nás, aniž by to většina lidí věděla. Zvyšující se poptávka vede ke zvýšené snaze inovovat a prozkoumávat nová zákoutí tohoto druhu materiálu, která se zdají být nezměrná. Takové skutečnosti a spousta dalších zajímavých faktů dalo vzniknout této práci, která se zabývá polymerními materiály pro aditivní technologie.

Předmětem teoretické části této práce je vypracování literární rešerše pojednávající o polymerních kompozitech, adhezi mezi fázemi těchto kompozitních materiálů a výrobních procesech. Cílem praktické části této práce je tedy prověření mechanických vlastností polymerního kompozitu s výztuží z krátkých skleněných vláken a určení jeho vhodnosti pro aditivní technologie. Tato část práce je věnována přípravě kompozitních vzorků, podrobení těchto vzorků tahové zkoušce, pozorování struktury vzorků a pro získání podrobnějších vlastností matričního materiálu byla pozornost věnována i testu navlhavosti a diferenciální skenovací kalorimetrii.

Teoretická část

1. Základní pojmy a definice kompozitních materiálů

Kompozitní materiál je složený ze dvou nebo více složek, které se výrazně liší chemickými, fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. V oblasti kompozitních materiálů se použité složky nazývají fáze. Pojem matrice používáme pro fázi spojitou a nespojitá sekundární fáze se pro své nejčastější vyztužující využití nazývá výztuží. Cílem spojení dvou různých fází je získat jeden materiál (kompozit), jenž bude disponovat unikátními vlastnostmi, kterých by nebylo možné dosáhnout kteroukoliv použitou složkou samostatně. [1]

Matrice zajišťuje v kompozitu

- Přenos sil na sekundární fázi
- Spojení sekundární fáze v konečný tvar výrobku
- Zajišťuje uspořádání sekundární fáze do požadované podoby a odděluje jednotlivé částice či vlákna od sebe, čímž brání spojitému šíření trhlin
- Ochranu sekundární fáze účinky vnějšího prostředí

Sekundární fáze v porovnání s matricí disponuje výrazně lepšími mechanickými vlastnostmi, a tedy hlavním úkolem sekundární fáze bývá zlepšení těchto vlastností.

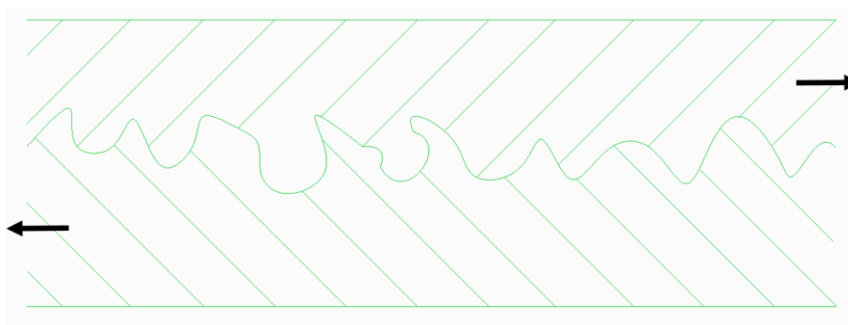
1.1. Adheze

Sekundární fáze v kompozitu je výhradně nespojitá, jak již bylo zmíněno výše, zatímco matrice tvoří fázi spojitou a vyplňuje prostor mezi vlákny či částicemi. Přenášení sil na hranici matrice a výztuže je tedy zásadní pro žádanou funkci kompozitu. Tento jev se v kompozitních materiálech nazývá adheze a je možné pozorovat na rozhraní fází tři zdroje adhezních sil: [1] [2]

- Mechanická vazba způsobena drsností
- Fyzikální působení
- Fyzikálně-chemické a chemické působení

1.1.1.1. Mechanická vazba způsobená drsností

Vlivem nerovností na hranici matrice a sekundární fáze může dojít k zaklínění jedné fáze do druhé, čímž dochází k přenosu sil na mechanické úrovni. Schopnost kompozitního materiálu přenášet síly mezi složkami způsobem mechanického zaklínění je závislá na drsnosti hranic fází a dokonalosti styku. [2]



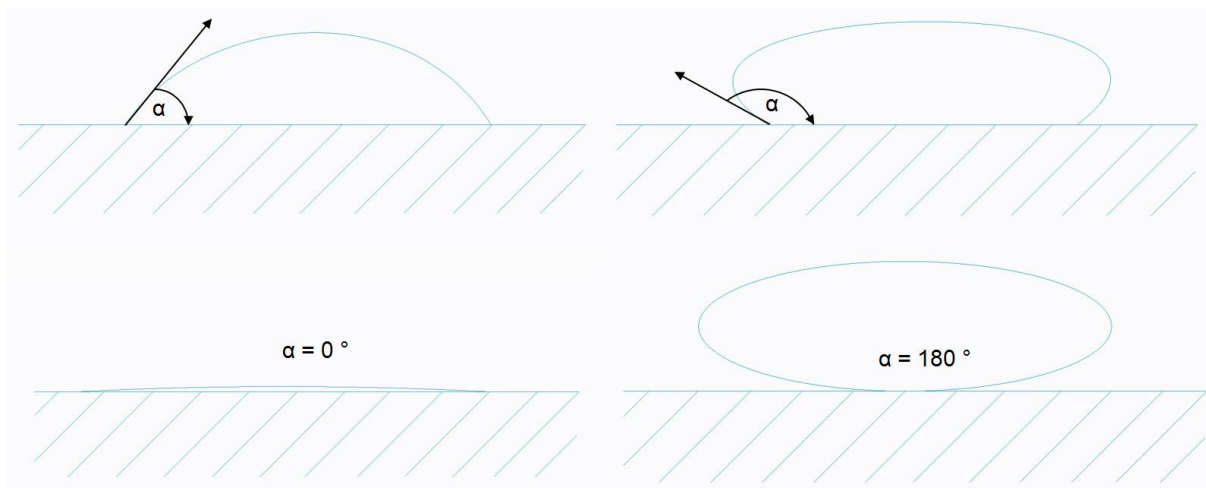
Obr. 1 Vzájemné zaklínění matrice a sekundární fáze.

1.1.1.2. Fyzikální adheze

Působí ve vzdálenosti 0,3 až 0,5 nm a může dosahovat teoretické pevnosti od 0,7 až po 7 GPa. Souvisí s Van der Waalsovou vazbou mezi částicemi na rozhraní. Míra fyzikální adheze je zásadně ovlivněna vzájemnou smáčivostí matrice a sekundární fáze. [1] [2]

Smáčivost

Pro dobrou soudržnost sekundární fáze s matricí je nutná dobrá smáčivost, jež je charakterizována kontaktním úhlem α (obr. 2). [3] Jestliže při zvětšování plochy mezi fázemi (mezi pevným a kapalným prostředím, kdy pevná bývá zpravidla sekundární fáze a kapalná matrice) dochází ke snížení povrchové energie, kapalně prostředí stykovou plochu zvětšuje. [2] Taková situace nastává na obr. 2 vlevo nahoře. Jedná se o dobrou smáčivost povrchu tuhé fáze kapalinou, což můžeme charakterizovat pomocí úhlu alfa, který dosahuje hodnot mezi 0° až 90° . V opačném případě jev, který je znázorněný na obr. 2 vpravo nahoře, úhel dosahuje hodnot od 90° do 180° a mluvíme o špatné smáčivosti. Pojem ideální smáčivost hovoří o situaci, kdy úhel α dosahuje 0° , zatímco pojem ideální nescháčivost mluví o opačném extrému této situace, tedy že kontakt mezi pevným povrchem a kapalinou nebude v podobě plochy, ale pouze bodu a úhel α dosáhne hodnoty 180° . [3]



Obr. 2 Vlevo nahoře případ s dobrou smáčivostí povrchu $\alpha < 90^\circ$, vpravo nahoře případ se špatnou smáčivostí povrchu, kdy $\alpha > 90^\circ$. Níže můžeme pozorovat ideální smáčivost (vlevo) a ideální nesmáčivost (vpravo).

1.1.1.3. Chemická adheze

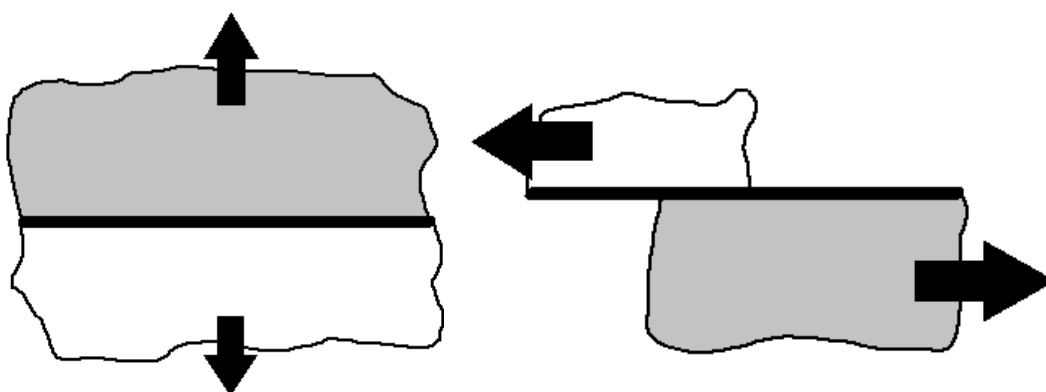
Přímo na hranici fází může také vzniknout chemická reakce, která zapříčiní vznik další fáze, tzv. mezifáze. Taková vazba může působit na vzdálenostech 0,1 až 0,3 nm přičemž pevnost může dosahovat teoreticky 7 až 70 GPa. I když se tento poznatek může jevit jako velice užitečný, nemusí být vždy žádoucí. [2] Vznik nové fáze může znamenat, že sebou vnese do kompozitu zcela novou vlastnost, jež by se nemusela shodovat s požadavky. Dále sama chemická reakce může způsobit znatelný úbytek sekundární fáze, která se v kompozitu nachází v podobě malých částic či vláken v poměrně malém množství a tedy výsledný kompozit nemusí dosahovat očekávaných vlastností. [1]

1.2. Měření adheze

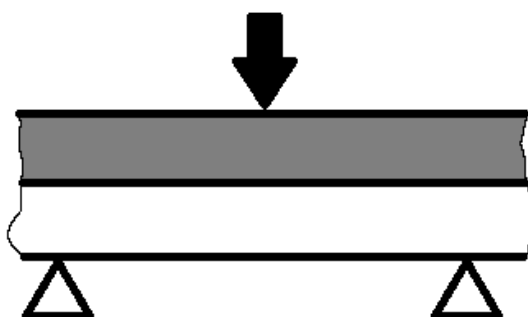
Možnost určit vlastnosti rozhraní fází je pro hodnocení adheze klíčová. Smáčivost fází a příslušné povrchové napětí je s adhezí spjata, ale souvislost mezi nimi je velice složitá, proto existuje celá škála metod, jak experimentálně zjišťovat síly adheze na rozhraní fází. [2]

1.2.1. Přímé metody měření adheze

Za předpokladu, že je možné vyrobit rovinné rozhraní přímo mezi fázemi, je zde možnost měřit adhezní napětí přímo ze statických zatěžovacích zkoušek. Další možností měření adhezního napětí je zatěžování trojbodovým ohybem. Metodu trojbodovým ohybem je možné použít v případě, že rozhraní se nachází přesně v neutrální rovině ohybu, kde je největší smykové napětí a poté dojde při překročení kritického smykového napětí na rozhraní k porušení rozhraní tečným napětím. Tato metoda slouží k určení tečného adhezního napětí. [2]



Obr. 3 Princip přímého měření adhezního napětí (vlevo napětí normálové, vpravo napětí smykové).

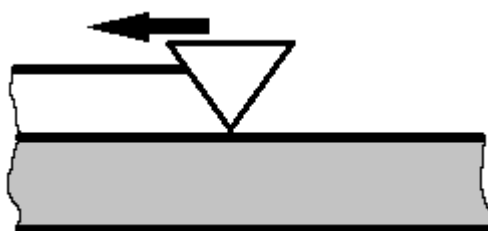


Obr. 4 Metoda trojbodového ohybu.

1.2.2. Porovnávací metody

1.2.2.1. Scratch test

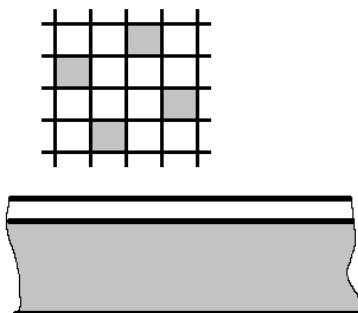
Tento test je možné využít k posouzení tenké vrstvy. Tenká vrstva je umístěna na masivní vzorek z druhého materiálu. Měření se provádí tak, že do zkoušené vrstvy je vytvořen vryp tažením diamantového hrotu s geometrií odpovídající Rockwellovskému hrotu. Přítlačná síla je zvyšována až do doby, kdy dojde k utržení tenké vrstvy. K vyhodnocení adheze slouží přítlačná síla. [2]



Obr. 5 Princip testu scratch

1.2.2.2. Mřížkový test

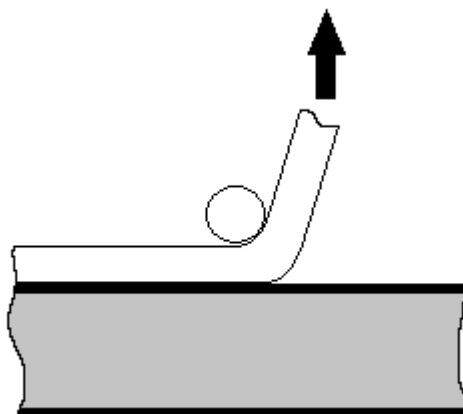
Podobně jako u scratch testu posuzuje test mřížkový adhezi tenké vrstvy na masivním vzorku druhého materiálu. Podstatou zkoušky je provést pět rovnoběžných vrypů speciální nástrojem a dalších pět vrypů, jenž na první sadu vrypů budou kolmé. Hloubka vrypů je zpravidla až na podkladový materiál s rozstupem, který závisí na hloubce tenké vrstvy. Poté se na vrstvu nalepí lepicí páska a strhne se. Vyhodnocení kvality adheze je množství neodtržených čtverečků. [2]



Obr. 6 Princip mřížkového testu

1.2.2.3. Odlupovací

Použití této zkoušky je omezeno na kompozity, kde je jeden materiál méně tuhý, což umožňuje ohyb dostatečný pro tuto zkoušku. Takový materiál se odlepuje přes přípravek, který se formuje po celou dobu na konstantní poloměr. [2]



Obr. 7 Princip odlupovací zkoušky.

1.3. Matrice

1.3.1. Polymerní matrice

Pro tento druh matrice mohou být použity jak reaktoplasty tak termoplasty. Mezi nejběžněji používané reaktoplasty patří epoxidové pryskyřice. Výhodné vlastnosti reaktoplastických matric jsou zejména chemická odolnost, nehořlavost, dobrá tepelná odolnost a houževnatost. [3] Reaktivní pryskyřice jsou v prvotním stadiu za normálních teplot nízko viskózní, díky čemuž výborně smáčejí a prosycují vlákna výztuže. Musí se nejprve vytvrdit, aby dosáhly své konečné konzistence. [4] Termoplastické matrice jsou houževnatější než reaktoplastické. Nejlevnější používanou termoplastickou matricí je polypropylen. Termoplasty bývají levnější o 25 % až 80 % než reaktoplasty. [3]

1.3.1.1. Reaktoplastické matrice

Stěžejním matričním materiálem pro polymerní kompozity je celá řada pryskyřic. Může se jednat o polyesterové, epoxidové, fenolické či siloxylové pryskyřice. Jedná se o kapalnou nebo tavitelnou pryskyřici, které se samostatně, či za pomoci jiných složek (iniciátorů, katalyzátorů, urychlovačů apod.) vytvrzují polyadicií nebo polymerací bez odštěpení těkavých složek. [4] Při teplotě 20°C dosahují pevnosti v tahu 20 až 80 MPa. [3]

1.3.1.2. Termoplastické matrice

Jako termoplastické matrice se používají nejčastěji polyamidy, polyethylen, polypropylen, polyester, polykarbonát, polysulfon a další. Termoplasty jsou za normálního stavu pevné a až po zahřátí obvykle nad teplotu 200°C přechází do dostatečně tekutého stavu, aby prosytily výztuž. Termoplasty jsou levnější než reaktoplasty, jelikož nemusí být vytvrzovány a to i v případě dílů složitějších tvarů. [3]

Pro vyztužení termoplastů jsou používány: [4]

- Krátká vlákna ($\approx 0,2$ mm)
- Dlouhá vlákna (až do 25 mm)
- Nekonečně dlouhá vlákna

Polyamidy

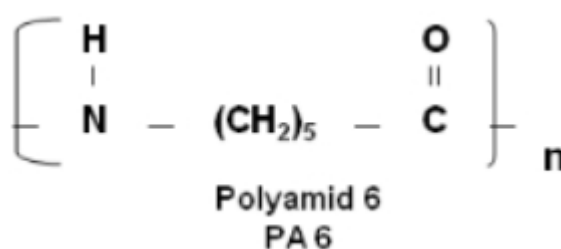
Polyamidy jsou polymery obsahující amidové jednotky (N-H-C=O). V anglosaské literatuře se původní komerční název nylon natolik zobecněl, že se s tímto označením pro polyamid můžete stále setkat (například nylon 6 = polyamid 6). Patří mezi velice často používané polymery, a to zejména díky svým výhodným vlastnostem (houževnatost, pevnost, tvrdost a odolnost proti opotřebení). Vodíkový můstek mezi makromolekulami, který je zapříčiněn silnou polaritou amidových skupin, vede k velké pevnosti mezimolekulárních vazeb. Polarita polyamidových řetězců také zvyšuje schopnost přijmout plniva, jako jsou mastek, azbest nebo třeba skleněná vlákna, a proto se dá uvažovat o vhodnosti polyamidů jakožto matic polymerních kompozitních materiálů právě s těmito výztužemi. Silná polarita však způsobuje silnou absorpci vody (PA6 a PA66 se řadí do skupiny silně navlhavých polymerů). Nasákavost roste s rostoucím poměrem skupin $-\text{CONH}-$ a $-\text{CH}_2-$ (tab.1). [5]

Tab. 1 Vliv poměrů skupin $-CONH-$ a $-CH_2-$ na vlastnosti PA. [5]

Typ	Poměr $\frac{-CONH-}{-CH_2-}$	Bod tání [°C]	Nasákavost [%]	
			Při 23 °C	Po uložení do vody
PA 6	1/5	220	3	10
PA 66	1/5	264	2,8	9
PA 610	1/7	215	1,4	3,3
PA 11	1/10	190	0,8	1,8
PA12	1/11	180	0,7	1,5

Polyamid 6

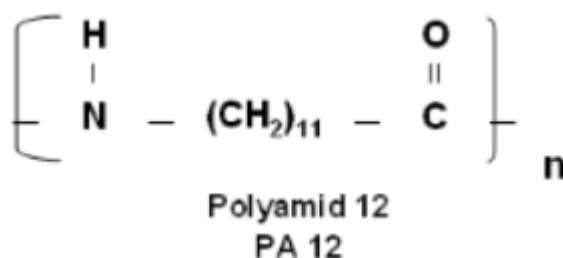
Polyamid 6 (PA6) je částečně krystalický termoplast. Má velice dobré mechanické vlastnosti v širokém pracovním rozmezí (rozsah pracovních teplot PA6 je -40 až 100 °C). Jeho přirozená barva je mléčně bílá. Vzhledem k vyššímu poměru skupin $-CONH-$ a $-CH_2-$ (tab. 1) je značně polární a tedy navlhavý. Díky svým dobrým mechanickým vlastnostem je PA6 často používán jako konstrukční materiál, ale zároveň nachází častá uplatnění i v textilním průmyslu. V oblasti kompozitních materiálů je často volen jako matriční materiál s výztuží ze skleněných vláken. [6] [7]



Obr. 8 Struktura PA 6 [6]

Polyamid 12

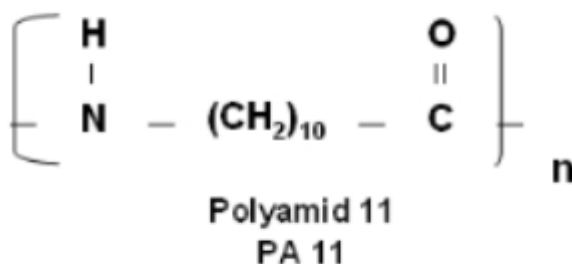
Polyamid 12 (PA12) se vyrábí hydrolytickou polymerací lauryllactamu při teplotách nad 260 °C. Rovnováha při polymeraci je posunuta silně k polymeru a výtěžek PA 12 činí téměř 100%. [5] PA 12 má dobré mechanické vlastnosti v teplotním rozmezí -40 °C až + 100 °C. Teplota tání PA 12 je 177 °C. Má velice dobrou chemickou odolnost. Je méně pevný, avšak výrazně nižší polarita vede k nižší navlhavosti. Používá se pro konstrukční aplikace, kde je zapotřebí vyšší houževnatost. [6]



Obr. 9 Struktura PA12 [6]

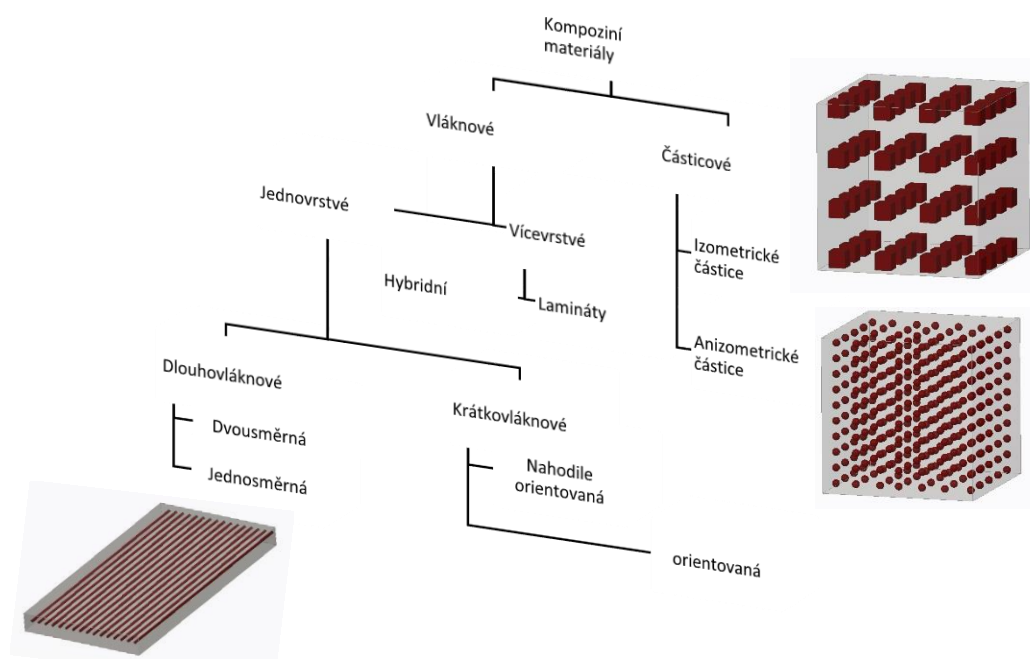
Polyamid 11

PA 11 se připravuje z kyseliny 11 – aminoundekanové, která se získává z ricinového oleje. Polymer vzniká polykondenzací při teplotě 220°C v inertní atmosféře. Při polykondenzaci vzniká 0,4 % až 0,6 % cyklického laktamu, která v tomto množství vlastnosti polymeru neovlivňuje. Polyamid 11 taje při 185 °C. Je méně pevný než PA6 a jeho polarita je značně nižší než PA6 a tedy je méně navlhavý. Je značně odolný proti chemickým činidlům a má dobrou stabilitu taveniny. Provozní teplota PA11 se pohybuje v rozmezí -50 °C až 90 °C. Jeho přirozená barva je bílá, ale v případě tenké nemodifikované vrstvy může být poloprůhledný.



Obr. 10 Struktura PA11 [6]

1.4. Sekundární fáze



Obr. 11 Zpracování rozdělení kompozitních materiálů dle sekundárních fází

1.4.1. Částicové sekundární fáze

Pod pojmem částicová sekundární fáze si lze představit takovou výztuž, která se v kompozitu nachází ve formě částic, jejichž rozměry jsou ve všech směrech podobné. Složitost povrchu a samotný tvar použitých částic v kompozitu jsou hlavními faktory, které určují soudržnost sekundární fáze tohoto typu s matricí. Jako částicovou sekundární fázi lze použít téměř jakýkoliv materiál. Nejčastější jsou keramické částice. Dále se používají částice skla ve formě kuliček dutých či plných. [3]

Tab. 2 Srovnání vlastností materiálů, které se využívají jako částice výztuže. [2]

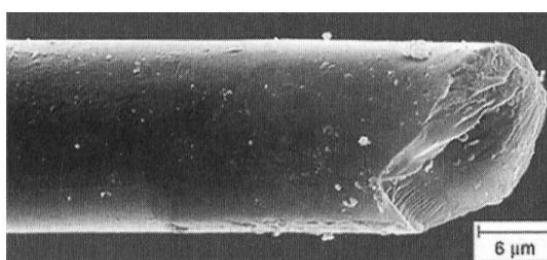
Částice	Hustota (g/cm ³)	Pevnost v tlaku (MPa)	Yongův modul (GPa)
Al ₂ O ₃	3,9	2500	390
SiO ₂	2,5	1100	70
Si ₃ N ₄	3,2	3000	280
SiC	3	500	240
ZrO ₂	6	2500	200
Sklo	2,5	50	90

1.4.1. Vlákenná sekundární fáze

Vlákenné kompozity nazýváme takové, jejichž výztuž je tvořena vlákny, které mají vysoký modul pružnosti, tak zvaná vysokomodulová vlákna, ty zajišťují tuhost kompozitu. Mimo vysokomodulových vláken se používají též vlákna o vysoké pevnosti, které nazýváme vysokopevnostní a mají v kompozitu zajistit, jak už z jejich názvu vyplývá, vysokou pevnost. Kompozity z vláken pracují tak, že matrice s nižší modulovou pružností se při vyšším zatížení začne deformovat buď plasticky, nebo pružně, zde pak vlákna toto zatížení přebírají v důsledku adheze. Matrice musí mít schopnost, deformovat se bez porušení. [8] [9]

1.4.1.1. Skleněná vlákna

Skleněná vlákna jsou amorfní a vyrábějí se tažením z taveniny (takto se vyrábí většina amorfních vláken). Průměr se nejčastěji pohybuje kolem 3,5-20 μm . Disponují nehořlavostí, vysokou pevností a mají lepší houževnatost než uhlíková vlákna, jsou však křehká, mají nízkou tepelnou roztažnost a modul pružnosti. Hlavním důvodem časté aplikace skelných vláken je jejich příznivá cena. [3] Skleněná vlákna se nejčastěji používají v kombinaci s polymerní matricí. Vlákna ze speciálních skel se mohou používat i v kombinaci s anorganickými matricemi. [4] Skleněná vlákna z bezalkalické skloviny jsou výbornými elektrickými izolanty s významnou prostupností pro záření. Označují se jako E-skla. Jedná se o nejčastější druh skleněných vláken na trhu. [4]



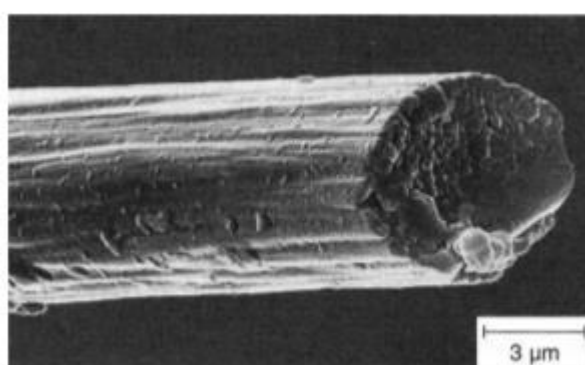
Obr. 12 Detail skleněného vlákna [4]

Tab. 3 Typické vlastnosti vybraných skleněných vláken při normální teplotě [3]

Vlastnosti	E-sklo	A-sklo	C-sklo	D-sklo	S- a R-sklo	Tavený křemen
Hustota ($kg \cdot dm^{-3}$)	2,54	2,48	2,49	2,16	2,48	2,2
Teplota při bodu měknutí ($^{\circ}C$)	846	695-720	750	770	970	1667
Modul pružnosti v tahu (GPa)	72	74	71	54	88	75
Pevnost v tahu (MPa)	3500	3100	3200	2500	4900	Nad 6000

1.4.1.2. Uhlíková vlákna

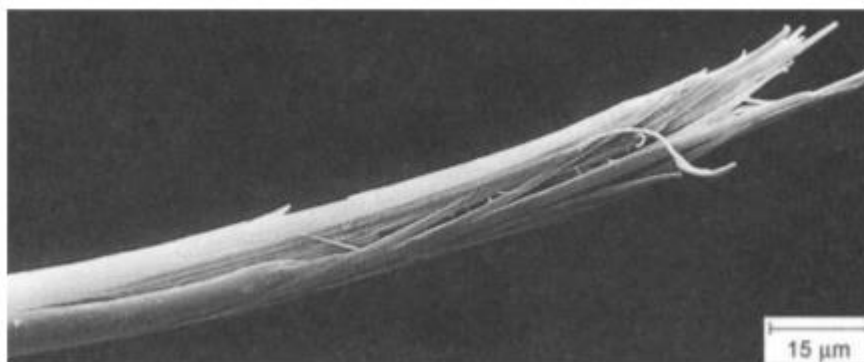
Vlákna z uhlíku jsou krystalická, mají vysokou pevnost, modul pružnosti, tepelnou odolnost a vysokou únavovou pevnost. Disponují poměrně nízkou měrnou hmotností a jsou elektricky vodivá. Nevýhodou je nízká odolnost proti nárazu (křehkost) a elektrochemická koroze v kontaktu s méně ušlechtilými kovy. [9] Uhlíková vlákna nemohou být vyráběna tažením, jako je tomu například u skelných vláken, jelikož uhlík netaje, není tažný a je odolný i proti rozpouštědlům. Všechny uhlíkové materiály jsou vyráběny pyrolýzou organických sloučenin výjimkou grafitu vyskytujícího se v přírodním stavu. Vzhledem k dobrým mechanickým vlastnostem, nízké měrné hmotnosti a zároveň vysoké ceně se uhlíková vlákna uplatní v leteckých, automobilových a kosmických aplikacích. [3]



Obr. 13 Detail uhlíkového vlákna [4]

1.4.1.3. Aramidová vlákna

Aramidová vlákna jsou z lineárních makromolekul. V řetězcích makromolekuly jsou obsaženy funkční amidové skupiny a amidové skupiny (-CO-NH-). Kovalentní vazba mezi makromolekulami je orientována podle osy vlákna. [4] Aramid je zkratka sousloví aromatické polyamidy. Největší praktický význam má para-aramid, který je spíše znám pod komerčním názvem Kevlar, ve kterém jsou v para-poloze vázána benzenová jádra na amidové skupiny. [8]



Obr. 14 Detail aramidového vlákna. [4]

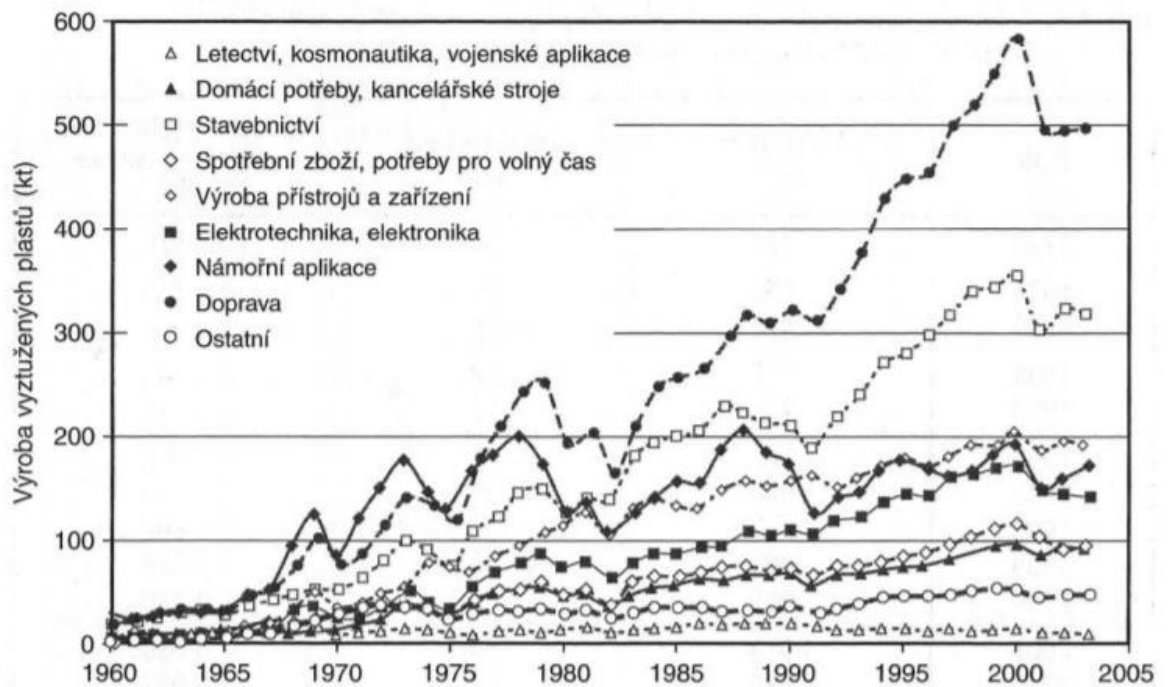
Tab. 4 Ceny vláken dle surovin a různých typů [4]

Materiál výztuže	Cena (€/1kg)
Sklo	2 až 3
Aramid	20 až 30
Uhlík standardní typ	20 až 80
Uhlík vysokomodulový typ	100 až 500
Uhlík speciální typ	100 až 1000

2. Technologie výroby kompozitu s polymerní maticí

Vyztužené plasty mohou být z vláken dlouhých, či krátkých, nebo mohou být vyztuženy sekundární fází v podobě částic. Maticí bývají reaktoplasty, ale v dnešní době jim často konkurují termoplasty. Vlákna nebo příze se zpracovávají do pramenců, tkanin nebo rohoží. Základním principem výroby kompozitního dílu s termoplastickou maticí spočívá v zahřátí polymeru na vysokou teplotu do roztavení, ve formě taveniny smáčí a prosycují výztuž. Jakmile směs zchladne, kompozit přejde do pevného stavu. Viskosita

je několikanásobně vyšší než u reaktivních pryskyřic v základním stavu. Pro zajištění snadného a bezpečného vyjmutí výrobku z formy se používají separátory.

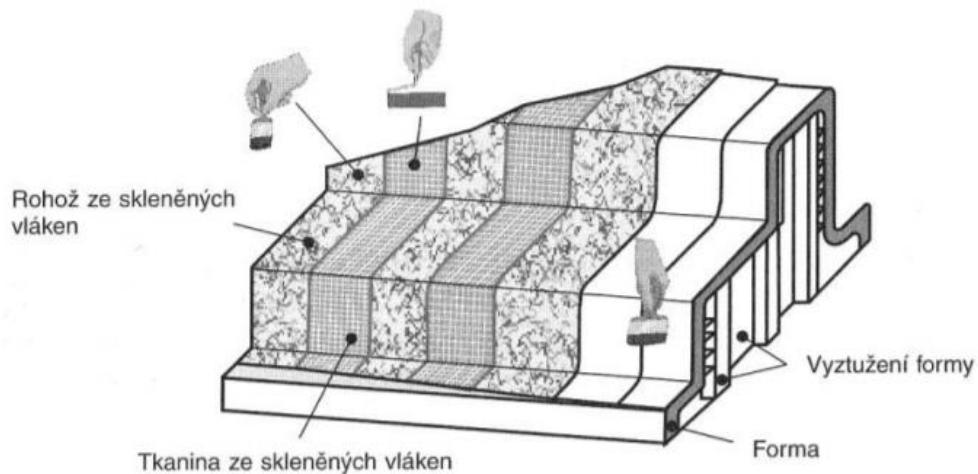


Obr. 15 Vývoj aplikačních oblastí polymerních kompozitů v USA mezi léty 1960 až 2005 [4]

2.1. Konvenční metody

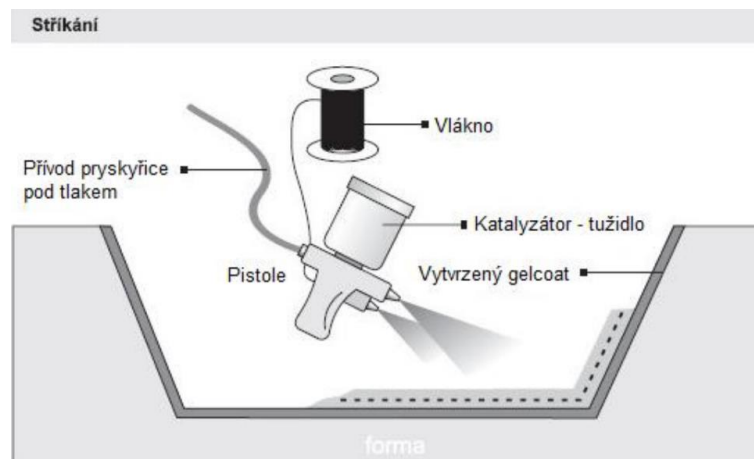
2.1.1. Ruční kladení

Výrobní technologie nazývaná ruční kladení je nejjednodušší a nejstarší metodou výroby kompozitů. Výroba probíhá v otevřené formě, na kterou musí být nejprve nanесena ochranná vrstva separátoru (nanášení se provádí ručně či nástřikem). Jakmile je vrstva dostatečná, kladou se vlákna ručně do formy a za pomoci štětce či válečku a jsou prosycována matricí. [10] Jakost povrchu není odvislá jen od kvality vybavení, avšak primárně závisí na zkušenostech zpracovatele. Výztuž bývá v podobě tkaniny nebo rohože ze skleněných vláken. Obsah sekundární fáze v podobě rohoží se pohybuje kolem 30 % hmotnosti, zatímco při použití tkaniny obsah dosahuje až 45 % hmotnosti. Tento postup je vhodný spíše pro malé série či prototypy a velkoplošné součásti. [4]



Obr. 16 Princip ručního kladení. [4]

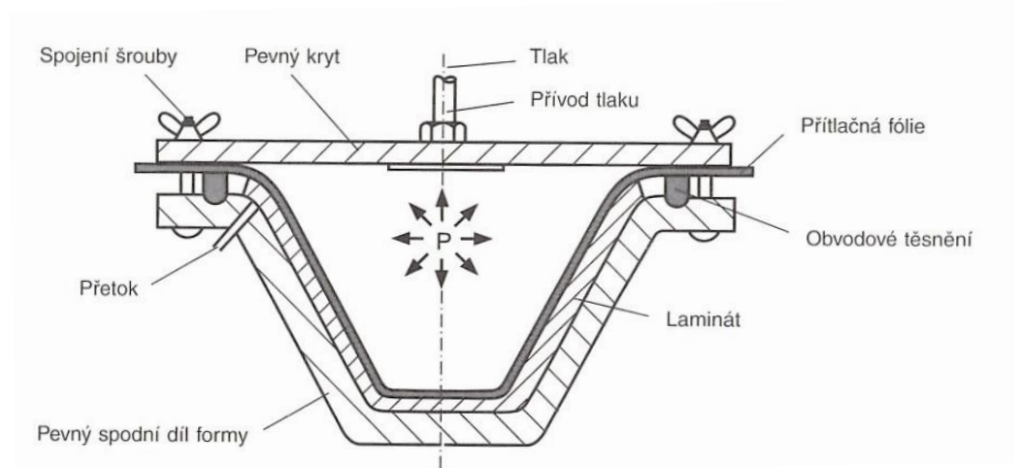
Stříkání je částečně mechanizovaná forma ručního nanášení. [4] Za pomoci speciálního stříkacího zařízení (pistole) je do otevřené formy ručně nastříkována pryskyřice, vyztuž a ostatní složky. Tato metoda se dá využít v sériové výrobě hlavně díky poměrně efektivnímu a rychlému nanášení materiálu. [10] Tento zvláštní způsob ručního kladení je využíván spíše pro jednoduché díly v malých sériích.



Obr. 17 Princip zvláštního způsobu ručního kladení za pomoci stříkací pistole. [10]

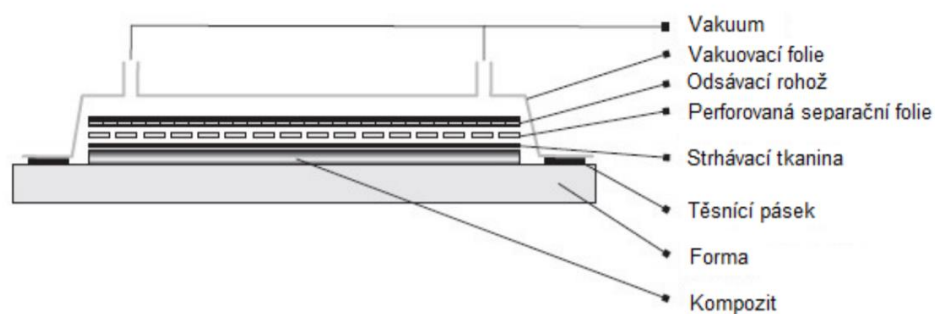
2.1.2. Lisování

Materiály, ze kterých se kompozit skládá, se upraví na vhodný rozměr a vloží se do formy. Za působení tlaku se zformují do požadovaného tvaru a dojde ke zhutnění laminátu. Forma musí být pevná a stabilní. [4] [10]



Obr. 18 Princip lisování tlakového vaku. [4]

Lisování může probíhat za pomoci vakua. Tato metoda se volí v případě, že je potřeba odsát přebytečnou pryskyřici pro zvýšení mechanických vlastností nebo zvýšení obsahu výztuže. [10] Po přípravě separační fólie a kompozitu, se forma utěsní pomocí fólie a těsnění. Čerpadlo po připojení vnitřek formy vakuuje. Tlak okolí způsobí zhutnění laminátu. Přebytečná matrice je nasáta čerpadlem a odvedena z formy. [4]



Obr. 19 Princip lisování za pomoci vakua [10]

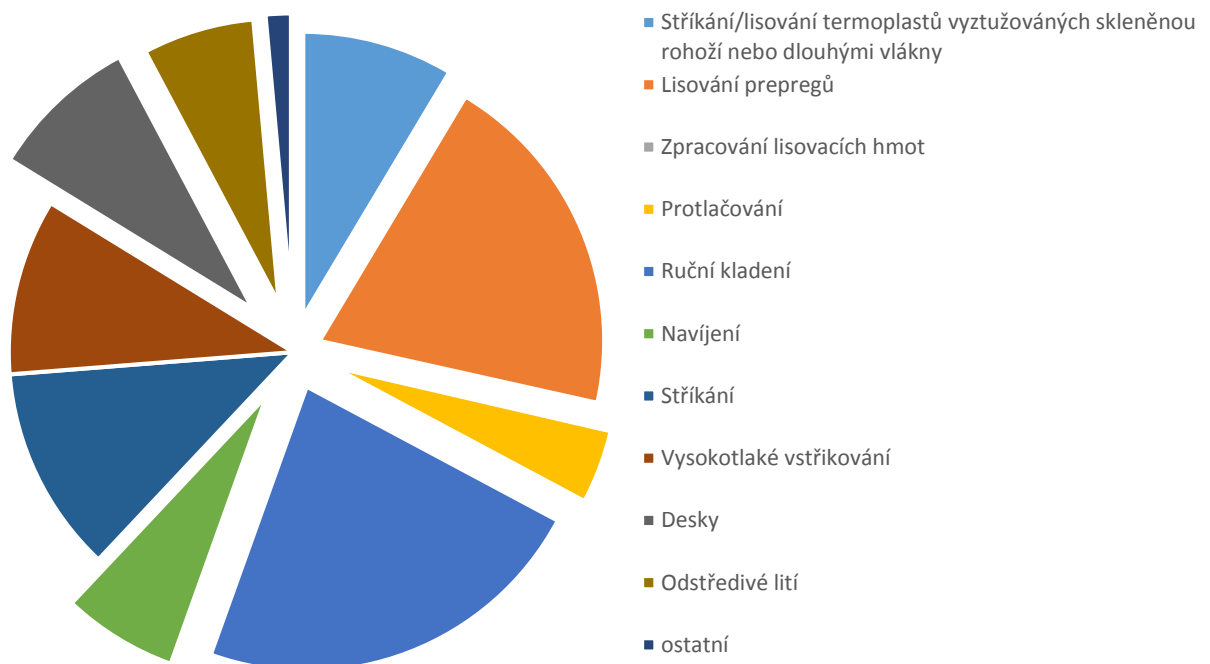
Lisování v autoklávu v podstatě spojuje předchozí dvě metody. Autokláv je tlaková nádoba, v níž přesné řízení teplotních, tlakových a vakuových cyklů umožňuje stabilizaci a vytvrzení kompozitních materiálů. [4]

2.2. Aditivní technologie

Z 3D modelových dat se vrstvu po vrstvě klade materiál ve formě prášku nebo roztavené struny na sebe, čímž díl postupně získává navržený tvar. Pro vytvoření výrobku aditivní technologií je tedy zapotřebí zkonstruovat CAD model ve formátu STL. Kromě samotného modelu je také zapotřebí uvažovat jakou přesně technologií bude díl vyráběn, a jak jej ideálně umístit do pracovního prostoru. Následně si tyto data tiskárna přenesse do svého souřadnicového systému, který přesně definuje pracovní prostor. Za pomoci těchto souřadnic je umožněno nanášením vrstvou po vrstvě vytvořit kompletní díl.

2.2.1. 3D tisk kompozitních materiálů

Výroba kompozitních materiálů za pomoci aditivních technologií je dnes hlavně zaměřena na kompozity s krátkými vlákny a termoplastovou maticí. Způsob výroby takového kompozitu je převážně za pomoci technologie SLS. Materiál ve formě prášku je namíchaný v určitém poměru. Prášek se následně nataví i s výztuží a je postupně vrstven, dokud není výrobek hotový.



Obr. 20 Podíl jednotlivých technologií zpracování sklem vyztužených plastů v Evropě v roce 2005 (v tisících tunách) [4]

Praktická část

3. Použité materiály

3.1. Matrice

Pro kompozitní materiál v praktické části této práce byla použita matrice polyamid 11 v plazmově modifikovaném stavu. Prášek byl modifikován firmou SurfaceTreat a.s. Použitelnost tohoto materiálu se nachází v rozmezí -50 °C až 90 °C. Je definovaný jako středně navlhavý polymer a je méně navlhavý než více používaný polyamid 6 i polyamid 66. Je rovněž více odolný proti chemickým účinkům a disponuje dobrou stabilitou taveniny. [5]

Tab. 4 Vlastnosti PA11 poskytnuté dodavatelem.

Bod tání	187 °C
Relativní hustota	1,0 – 1,2 (20 °C)
Objemová hustota	450 kg/ m ³
Velikost částic	55 μm
Rozpustnost ve vodě	Nerozpustný
Tepelný rozklad	350 °C

Polyamid 11 byl zvolen jako matriční materiál pro tuto práci. Jedním z důvodů, proč byl zvolen právě polyamid 11, je, že výchozí surovinou pro jeho výrobu je ricinový olej jinými slovy obnovitelný zdroj. Dalším podstatným aspektem, který ovlivnil volbu tohoto materiálu, byl fakt, že polyamid 11 v kombinaci se skelnými vlákny pro aplikaci v oblasti aditivních technologiích není příliš prozkoumán.

3.2. Sekundární fáze

Jako výztuž bylo použito skleněných vláken MF 7982 od firmy Lanxess. Vlákná byla skladována v doporučených podmínkách (při pokojové teplotě a relativní vlhkosti 50 – 70%). [11]

Tab. 5 Technické údaje použitých skleněných vláken. [11]

Průměr vlákna	14 μm
Průměrný délka vlákna	210 μm
Druh skla	E-sklo (DIN 1259)
Objemová hustota	500 kg/ m^3
Obsah vlhkosti	$\leq 0,05$ % hm.



Obr. 21 Použitá skleněná vlákna [11]

3.2.1. Separátor

Při přípravě vzorků bylo použito separátoru Frekote 770-NC od firmy Loctite. Frekote 770-NC je semipermanentní polymerní separátor, který nachází své uplatnění ve formách pro polymerní a kompozitní součásti na polymerní bázi, kde zajišťuje dostatečnou kluznost pro vytažení součásti i v místech se složitou geometrií. Je slabě aromatický a rychle se odpařuje. [10]

4. Příprava vzorků

Pro určení vhodných parametrů přípravy vzorků byly navrženy vzorky jen z matričního materiálu a sklíčka. Série těchto vzorků byla podrobena tahové zkoušce, kde podle předpokladu byla prokázána adheze mezi fázemi a nalezeny vhodné podmínky pro přípravu dalších vzorků.

Dalším krokem byla příprava kompozitních vzorků. Každá sada kompozitních vzorků, která byla pro praktickou část této práce připravena, čítala nejméně pět jednotlivých vzorků. U těchto vzorků bylo hlavní proměnnou množství sekundární fáze v kompozitu (k těmto vzorkům byla přiřazena série vzorků jen z matričního materiálu). Bylo nutné vzít v úvahu, že obsah sekundární fáze termoplastů není možné zvyšovat libovolně, jelikož vlivem vyššího množství vláken by mohlo dojít k omezenému smočení vláken. Standardní obsah výztuže v podobě skleněných vláken se pohybuje od 15 % do 50 %. Obsah nižší má jen minimální vyztužující efekt (nebo vůbec žádný) a obsah vyšší narušuje rovnoměrné smáčení. [4] Z tohoto důvodu bylo zvoleno plnění 30 %, 25 % a 20 % hmotnosti sekundární fáze.

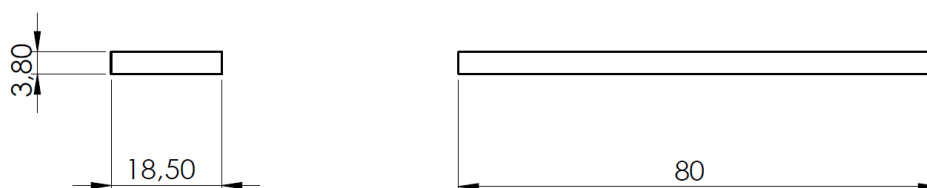
Vznik vad v podobě bublin u standardně připravených vzorků, který byl přisouzen navlhavosti polyamidu, byl motivací pro upravení výrobního procesu. Bylo zavedeno sušení, které předcházelo procesu pečení. Pro sušení byly zvoleny série s plněním 30 % hmotnosti výztuže a s plněním 25 % hmotnosti výztuže. Tyto varianty plnění vykazovaly dobré výsledky z tahových zkoušek, což vedlo k jejich dalšímu zkoumání touto cestou.

4.1. Postup přípravy vzorků se sklíčkem

Příprava vzorků se sklíčkem se zdála být v první chvíli poněkud problematická. Forma, jež byla tou dobou k dispozici, nebyla příliš praktická jak po stránce rychlosti přípravy vzorků, tak ani po stránce snadné manipulace, proto jsem navrhl pro tyto účely novou formu.



Obr. 22 Nová forma (vlevo) na vzorky se sklíčkem před vložením do pece a nové formy (vpravo) těsně po vytažení z pece.



Obr. 23 Rozměry použitého sklíčka pro vzorky se sklíčkem

Prvním krokem při přípravě vzorků bylo vyčištění forem a použití separátoru. Jakmile byly všechny stykové plochy čisté, byly spojeny dohromady první dvě části formy. V druhém kroku bylo sklíčko naměřeno a navrženo jeho vhodné uložení ve formě a poté bylo vyčištěno od prachu a jiných nečistot a vloženo do formy. Poté bylo vloženo sklíčko do zbývající části formy, které měli za úkol oddělit od sebe prostor s polymerním práškem. Nyní bylo vloženo vhodné množství prášku na obě strany. Pečení vždy probíhalo po třech kusech.

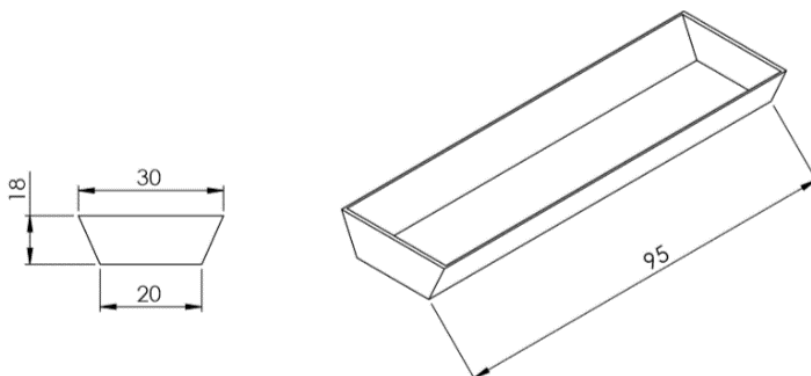
4.2. Postup přípravy kompozitních vzorků

V první řadě bylo zapotřebí formu vyčistit a plochu připravit separačním prostředkem. Jakmile byly formy ve stavu vhodném pro přípravu vzorků, bylo možné připravit polotovar kompozitu. Celková hmotnost vzorku bude 10 g, přičemž poměr mezi maticí a výztuží je jedním z parametrů, které budou pozorovány.

Jakmile byl kompozit ve vhodném poměru, bylo možné směs důkladně promíchat a nasypat do formy. Ve formě bylo vhodné kompozit srovnat do roviny, což bylo výhodné pro následné úpravy kvůli tahové zkoušce. Jakmile byl vzorek připraven, mohl být vložen do pece. Po 22 minutách při teplotě 220 °C byl vzorek vyjmut z pece a ponechán několik hodin v prostředí s pokojovou teplotou. Vzorek byl poté připraven pro tahovou zkoušku. U předsušených vzorků byl proces téměř stejný. Rozdílem bylo sušení, které předcházelo pečení. Sušení probíhalo za teploty 120 °C po dobu 1,5 hodiny. Parametry byly určeny z literatury vztahující se k PA6. Doporučená teplota byla zachována. Z důvodu nižší navlhavosti PA11 byla přizpůsobena doba sušení. [7]



Obr. 24 Na obrázku vlevo můžete vidět fázi přípravy vzorků za pomoci váhy a formy. Uprostřed můžete vidět fázi přípravy vzorků, kdy jsou vzorky připraveny v peci. Vpravo můžete vidět pec, pro pečení vzorků.



Obr. 25 Forma pro přípravu vzorků

5. Testování vzorků

Vzorky byly podrobeny zkoušce tahem, pro zjištění jejich mechanických vlastností a nepřímé vyhodnocení adheze mezi fázemi. Lomové plochy, jež vznikly přetržením vzorku na trhacím stroji, byly dále hodnoceny na světelném stereomikroskopu. Samotný matriční prášek modifikovaného polyamidu byl testován zkouškou navlhavosti a testem DSC.

5.1. Zkouška tahem

Zkouška tahem je statická zkouška. Zkouška tkví v zatížení zkušebního tělíska tahovým zatížením v podélné ose tělíska, což vede k deformaci tělíska. Rychlost polohování je konstantní, dokud se zkušební tělísko nepřetrhne nebo nedosáhne předepsaného prodloužení. V průběhu zkoušky je prodloužení i zatěžující síla stále snímána a v reálném čase převáděna do počítače, kde jsou hodnoty jednotlivých veličin přístupné v okamžité číselné podobě či v podobě grafu průběhu tahové zkoušky.

Před provedením zkoušky vzorky nesmí být vystaveny mechanickému, fyzikálnímu či chemickému namáhání, které by mohlo výsledek zkoušky ovlivnit. Doporučené prostředí je o teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti 50 ± 10 %. [12]

5.2. Provedení tahové zkoušky

Primárním cílem této práce je výzkum výsledné adheze mezi polyamidem a skelnými vlákny. Předpokladem k prověření míry adheze mezi těmito fázemi jsou zvýšené hodnoty meze pevnosti. Pro ověření této hypotézy bylo použito trhacího stroje.

Než bylo vzorky možno vložit do čelistí trhacího stroje, bylo nutné optimalizovat jejich tvar, jelikož tvorba vzorků probíhala beztlakově pouze ve formě, tvar průřezu vzdáleně připomínal U profil, tedy vzorek byl v průřezu silnější po stranách nežli uprostřed. Pro srovnání těchto nerovností byl použit lámací nůž, který byl k dispozici v laboratoři.

Připravené vzorky, které měly prodlevu od svého vytvoření alespoň 24 hodin, nyní bylo možné použít. Na okolní prostředí nebyli kladeny žádné specifické požadavky. Zkouška

byla provedena za stejné teploty a vlhkosti, jako byla teplota a vlhkost v místě uskladnění vzorků. Teplota se pohybovala okolo 22 °C a vlhkost okolo 50 %.

Zkouška byla provedena na trhacím stroji ZD 10 Walter (obr. 15). Nominální vzdálenost čelistí byla nastavena na 55 mm. Podmínkou správnosti zkoušky, bylo zapotřebí vložit zkušební tělísko tak, aby byla osa tělíska shodně s osou zkušebního stroje. Zkušební vzorek musí být v samosvorných čelistech pevně upnutý a čelisti musí být zaaretované. Zkušební rychlost byla zvolena 30 mm/min.



Obr. 26 Fotografie použitého trhacího stroje ZD 10 Walter.

Z každého měření byl pořízen záznam v podobě pracovního diagramu $F-\Delta L$. Okamžik porušení se na grafu projevil ostrým maximem a následným poklesem zatěžující síly. V tuto chvíli byly adhezní síly mezi maticí a sekundární fází přerušeny, celistvost vzorku byla narušena, sekundární fáze se v matici začala smýkat a přenos napětí přecházel zejména v matici, která má horší mechanické vlastnosti. V tuto chvíli dochází k lomu.

5.3. Test navlhavosti

Vzorky byly nejprve sušeny po dobu 1,5 hodiny na 120 °C, stejně jako tomu bylo při sušení kompozitních vzorků, a poté vloženy do nádob, které byly následně pečlivě zváženy a poté vloženy do jednotlivých prostředí, kde měly podléhat navlhání. Bylo zvolené prostřední standardního laboratorního prostředí, ve kterém byly umístěny dva vzorky (v tabulce označené jako vzorek 1 a vzorek 2) a v prostředí o vyšší vlhkosti (v tabulce označen jako vzorek 3). Po určitém časovém intervalu byl každý vzorek vytažen a převážen. Celkový čas testu navlhavosti byl 21 dní. Přírůstek hmotnosti byl přisouzen navlhání.

5.4. DSC

Pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) můžeme zkoumat termické charakteristiky polymerů a jejich směsí. Motivací pro provedení měření metodou DSC bylo určit vlastnosti materiálu, které by mohli vést k vyřešení vzniku vad při pečení. Premisou vzniku vad byla polarita PA11, která vede k navlhavosti, i když oproti PA6 a PA66 má nižší navlhavost, stále se řadí mezi polymery se středně vysokou navlhavostí. Pro provedení zkoušky diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byl použit přístroj NETZSCH STA 409 PG LUXX, která byl k dispozici v laboratoři nekovových materiálů na Ústavu materiálového inženýrství.

Studovaný vzorek je umístěn do kalíšku. Po důkladném zvážení kalíšku i vzorku je vzorek umístěn do přístroje vedle referenčního kalíšku bez polymeru, který slouží jako etalon pro porovnání a vyhodnocení hodnot. Vzorek je po uzavření v komoře vystavován lineárnímu ohřevu nebo ochlazování, přičemž dochází k plynulé změně rychlosti tepelného toku ve vzorku. Metoda vychází z měření změn tepla absorbovaného nebo uvolňovaného vzorkem vůči referenčnímu vzorku. Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie lze vyhodnotit teplotu tání, teplotu skelného přechodu a krystalizace. Vyhodnocení na základě průběhu měření zpracovává počítač. [13]

5.5. Pozorování na světelném mikroskopu

Světelný mikroskop je komplexní optický přístroj, který zvětšuje zorný úhle oka pomocí několika optických soustav, a tím zlepšuje jeho rozlišovací schopnost. Světelný aparát, objektiv a okulár jsou hlavní části pro zprostředkování pohledu, přičemž celek podpírá mechanická soustava, která slouží i pro manipulaci s pohledem. Světelný mikroskop je využíván zejména pro svou snadnou manipulaci a možnost pozorovat dané objekty bez jejich porušení, což byla také motivace využití tohoto přístroje v této práci. Světelný mikroskop byl použit pro vyhodnocení lomové plochy kompozitních vzorků. Pro pozorování byly vybrány vhodné vzorky, pro něž byly vytvořeny fotografie fotoaparátem propojeným přímo s mikroskopem. Pro pozorování struktury byl použit mikroskop stereoskopický trinokulární SZP 11-T ZOOM.

6. Výsledky a diskuze

6.1. Tahová zkouška

Z křivky pracovního digramu, který nám poskytl systém v počítači, byla odečtena maximální zatěžující síla a následně, pomocí známého průřezu, vypočítána mez pevnosti v tahu pomocí vzorce: [13]

$$\delta_m = \frac{F_m}{A} \text{ [MPa]}$$

F_m ... maximální síla

δ_m ... mez pevnosti

A ... lomová plocha

Výpočty byly prováděny v softwaru Excel. Aritmetický průměr byl počítán podle:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

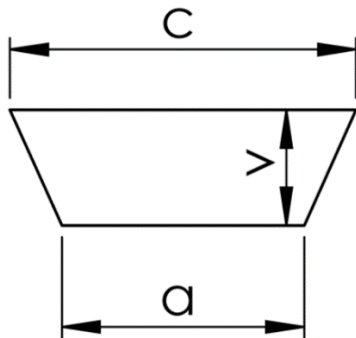
A výpočet směrodatné odchylky byl počítán podle:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n - 1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

6.2. Vyhodnocení lomové plochy z tahové zkoušky

Vyhodnocení lomové plochy bylo problematické, jelikož vzorky bez vad i tak nemají klasický obdélníkový průřez. Výsledný průřez těchto vzorků je lichoběžníkový. Výpočet lomové plochy vychází tedy ze vzorce pro výpočet obsahu lichoběžníku:

$$S = \frac{a + c}{2} \cdot v$$

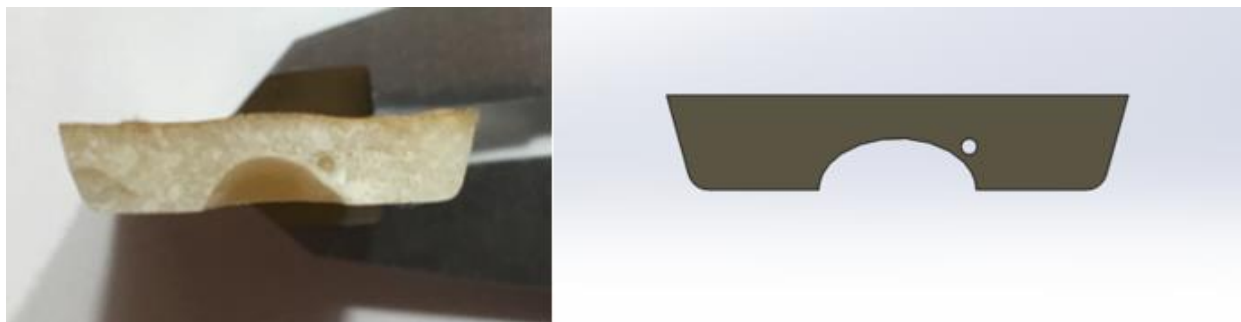


Obr. 31 vlevo -Schéma lomové plochy vzorku pro výpočet plochy s koeficienty.

Obr. 32 vpravo – Fotografie lomové plochy kompozitního vzorku.

Vyhodnotit lomovou plochu u těles s vadou v podobě bubliny byl další problém. Tedy kromě lichoběžníkové plochy bylo nutné započítat ještě plochu bubliny. Jelikož pro takový problém nebylo možné použít vhodný vzorec, jako v předešlém případě, bylo zapotřebí se s tímto problémem vypořádat jiným způsobem. Zvolil jsem využití CAD programu SolidWorks, v němž lze nasimulovat problematický vzorek s lomovou plochou i jejími vadami. Nyní je možné velikost plochy snadno vyhodnotit za pomoci programu.

Na obrázcích pod textem můžete vidět srovnání reálné lomové plochy a lomové plochy navržené v programu SolidWorks.



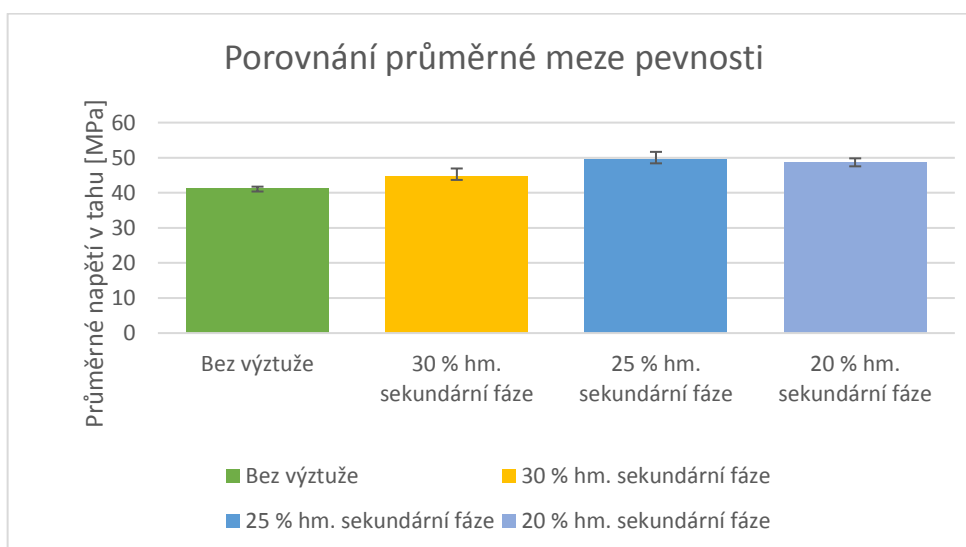
Obr. 33 Skutečná lomová plocha s vadou (vlevo). Navržená lomová plocha s vadou (vpravo).

Tab. 6 Znárodnění lomových ploch jednotlivých vzorků po vyhodnocení.

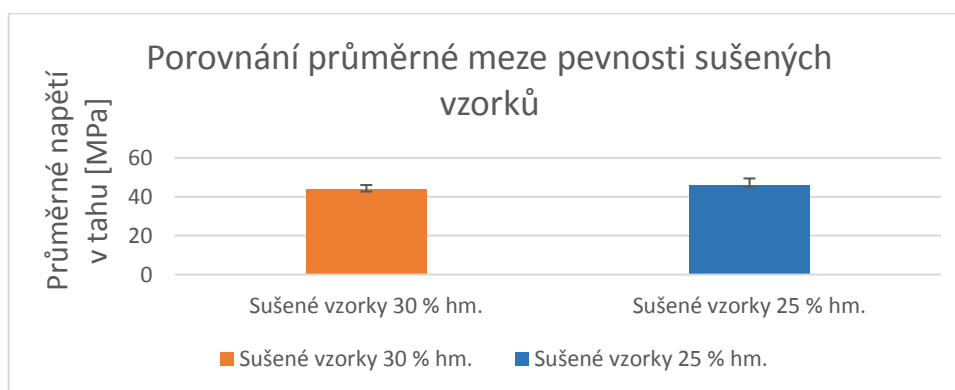
Vzorek 30%	S [mm ²]	Vzorek 30% Sušený 120°C	S [mm ²]
1	79	1	50
2	91	2	66
3	81	3	60
4	47	4	77,19
5	80	5	100
6	83	6	72
7	80	7	90,5
8	65	8	70
9	80	9	87,15
10	79	-	-
Vzorek 30%	S [mm ²]	Vzorek 25%	S [mm ²]
1	100	1	85
2	85	2	93
3	80	3	81
4	88	4	84
5	83	5	85
Vzorek 25% Sušený 120°C	S [mm ²]	Vzorek 20%	S [mm ²]
1	65	1	91
2	76	2	88
3	64	3	90
4	98	4	78
5	89	5	80

6.1. Vyhodnocení tahové zkoušky

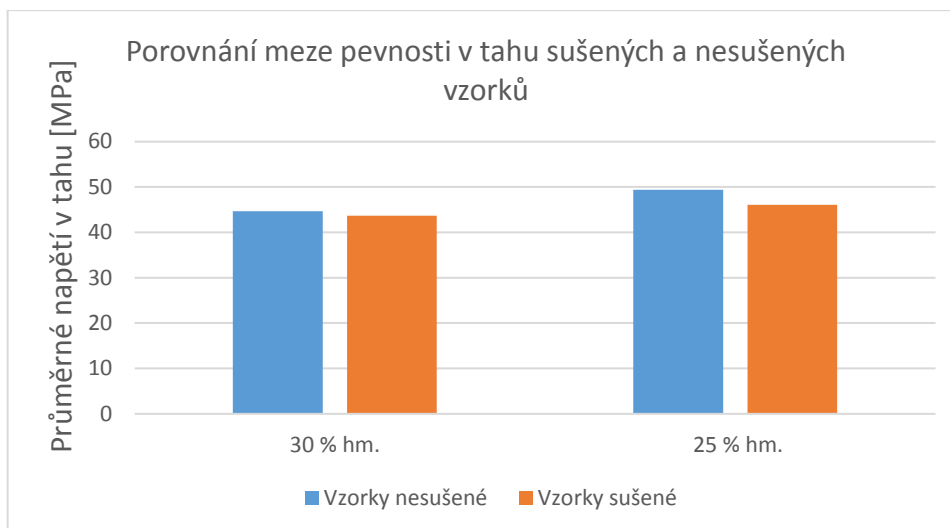
Výsledek pevnosti v tahu dosáhl vždy vyšších hodnot, než je pevnost v tahu základního materiálu. Nejlepšího výsledku dosáhlo plnění 25 % hmotnosti s pevností v tahu 49,39 MPa, což je o 19,41 % vyšší hodnota, než vykazuje základní materiál. Vzorky s plněním 30 % hmotnosti dosáhly necelých 45 MPa pevnosti v tahu a vzorky s plněním 20 % hmotnosti 48,5 MPa. Je tedy zřejmé, že adheze mezi krátkými skleněnými vlákny typu E a polyamidem 11 má pozitivní efekt na mez pevnosti v tahu. Nižší výsledek plnění s 30 % hmotnosti oproti vzorkům s 25 % hmotnosti může být způsoben nerovnoměrnou smáčivostí vzniklou vyšším obsahem vláken. Vzorky, které byly před pečením sušeny, vykazovaly relativně podobné hodnoty, jako vzorky, které sušeny nebyly. Tento fakt poukazuje na možnou nevhodnost parametrů sušení, jako je teplota, čas pečení anebo prostředí pece.



Obr. 34 Porovnání průměrné meze pevnosti



Obr. 35 Porovnání průměrné meze pevnosti sušených vzorků



Obr. 36 Porovnání meze pevnosti v tahu sušených a nesusušených vzorků

6.2. Vyhodnocení testu navlhavosti

Jelikož některé vzorky vykazovaly vadu v podobě bublin, přičemž tento fakt byl přičten problému s navlhavostí polyamidu 11, byl proveden test navlhavosti, který měl prokázat míru navlhavosti použitého materiálu v různých prostředích.

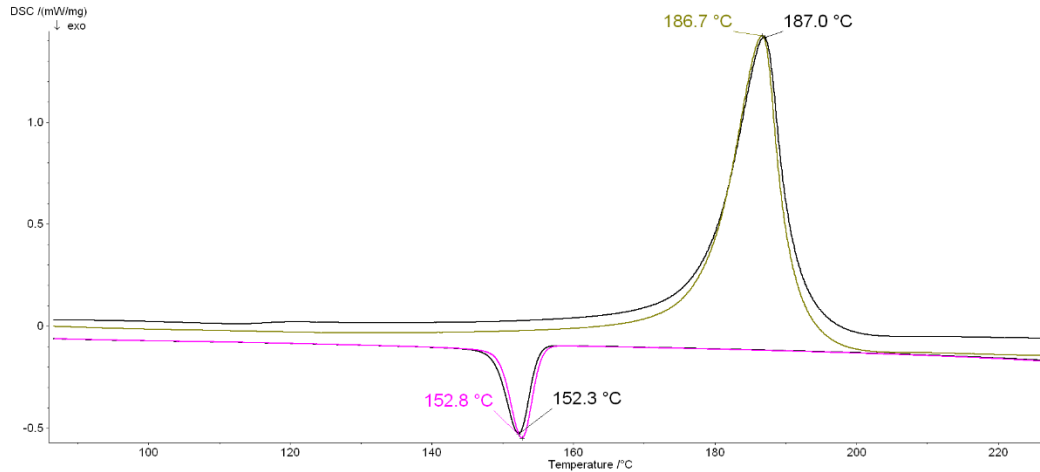
Tab. 7 Znázornění nárůstků hmotnosti z testu navlhavosti

Typ prostředí	Přírůstek hmotnosti
Prostředí skladových prostor (Vzorek 1)	0,16 %
Prostředí skladových prostor (Vzorek 2)	0,21 %
Prostředí s vysokou vlhkostí (Vzorek 3)	0,41 %

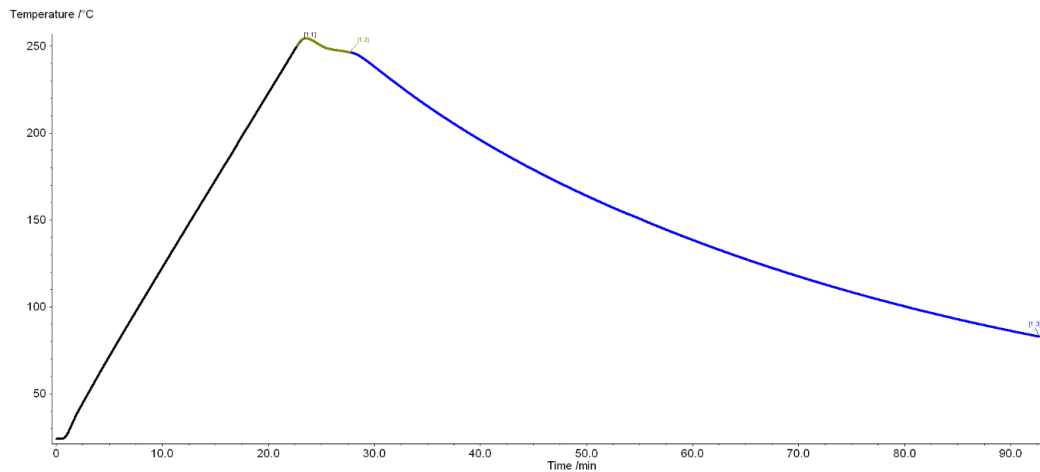
V porovnání s literaturou v kapitole 1.3.1.2. v tabulce 1, která udává hodnotu navlhavosti polyamidu 11 0,8 %, jsou naměřené hodnoty z tabulky 7 výrazně nižší. Nižší hodnoty výsledné navlhavosti jednotlivých vzorků mohou být zapříčiněny povrchovou modifikací PA prášků.

6.3. Vyhodnocení testu DSC

Metodou DSC byly ověřeny teploty tání a krystalizace sušeného a nesusušeného polymeru. Naměřené hodnoty se shodují s údaji o materiálu od dodavatele.

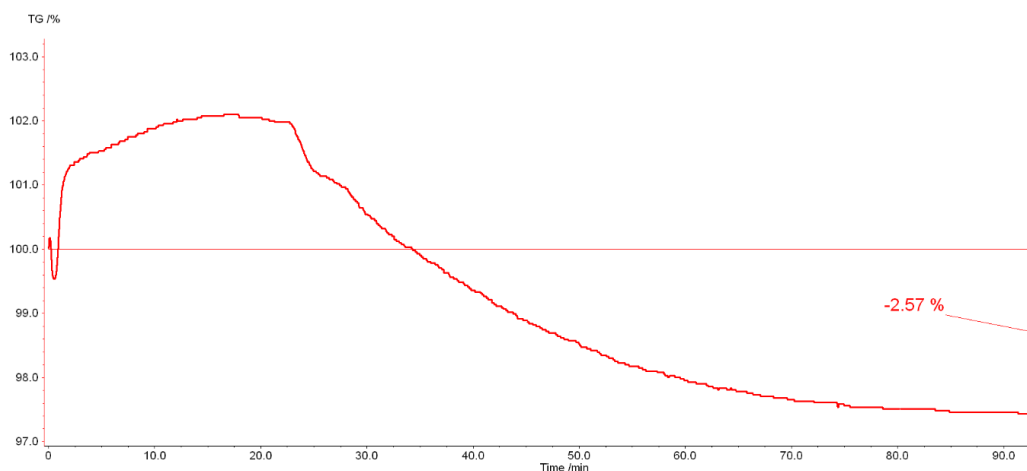


Obr. 35 Graf znázorňující teplotu tání a teplotu krystalizace PA11 v sušeném (zelená a růžová křivka) a nesusušeném stavu (černá křivka).



Obr. 36 Průběh teplotních změn zkoušky DSC.

Jelikož byl vzorek podroben vysoké teplotě v uzavřené a kontrolované atmosféře, bylo možné předpokládat, že navlhavost by bylo možné určit z úbytku hmotnosti vzorku po dokončení zkoušky. V návaznosti na test navlhavosti byly použity vzorky z jednotlivých prostředí pro tento test. Znázornění výsledků úbytku hmotnosti jednotlivých vzorků se nachází v tab. 9.



Obr. 37 Znáznornění odečítání úbytku hmotnosti vzorku PA11 z prostředí skladových prostorů.

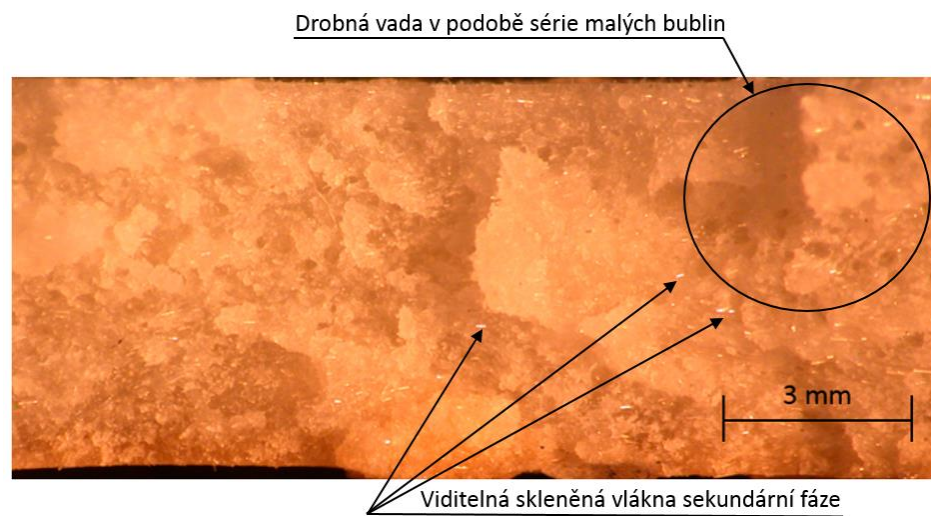
Tab. 8 Porovnání úbytku hmotnosti ze zkoušky DSC.

Typ vzorku	Úbytek hmotnosti [%]
Vysušený vzorek	3,73
Vzorek z prostředí skladových prostorů	2,57
Z navlhavého prostředí po 6 dnech	2,97
Z navlhavého prostředí po 18 dnech	3,67

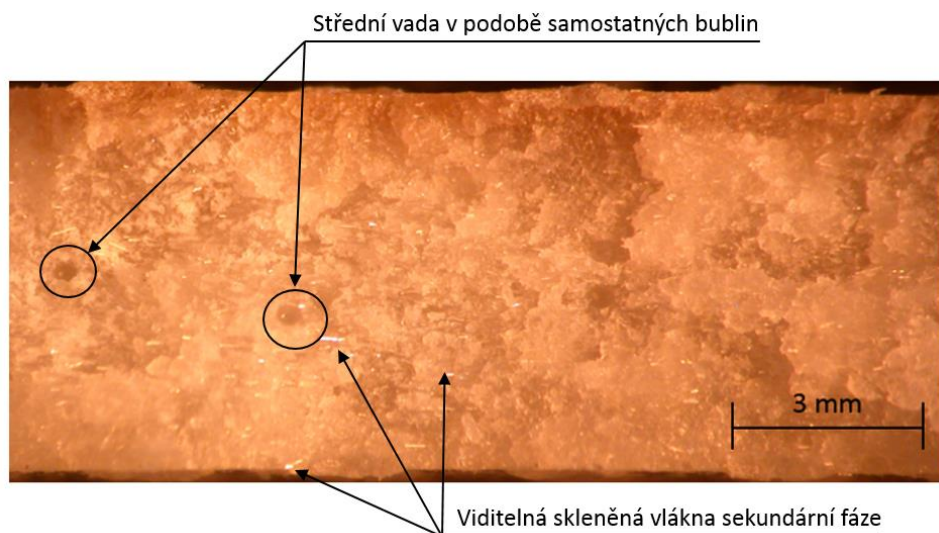
Vyhodnocení zkoušky DSC potvrdilo parametry jako je teplota tání od dodavatele a na základě úbytku hmotnosti po zakončení zkoušky, bylo možné porovnat mezi sebou jednotlivé vzorky. Porovnávány byly vzorky z běžného laboratorního prostředí, silně navlhavého a vzorky vysušené. Z výsledných hodnot bylo možné usoudit, že rozdíl úbytků hmotnosti mezi všemi vzorky je zanedbatelný. Tento jev je patrný zejména u vzorků vysušených (předpoklad byla nejnižší hodnota úbytku) a vzorků ze silně navlhavého prostředí (předpokladem byla nejvyšší hodnota úbytku, a proto byl očekáván největší rozdíl), kde tento rozdíl činí 0,06%, přičemž vzorek vysušený dostáhl vyšší hodnoty. Tento jev by opět bylo možné přisoudit nevhodnosti sušícího procesu, jelikož vytvoření rozdílů mezi vzorky předcházelo vždy sušení.

6.4. Vyhodnocení pozorování na světelném mikroskopu

Vybrané vzorky byly zkoumány na světelném mikroskopu. Tímto způsobem bylo odhaleno, že mimo jasně viditelných vad, které zřejmě vznikly navlhnutím materiálu, vzorky skrývají i menší vady v podobě malých bublin seskupených poblíž sebe nebo větších samostatných bublin. Pokud by mikroskopie měla prokázat vlastnosti adheze, bylo by nutné použít přístroj s lepšími parametry (například elektronový mikroskop).



Obr. 27 Sušený vzorek s 25 % skleněných vláken.



Obr. 28 Vzorek s 25 % skelných vláken



Obr. 29 Vzorek s 20 % skelných vláken



Obr. 30 Vzorek s 30 % skelných vláken a střední vadou v podobě bubliny

7. Závěr

Předmětem této bakalářské práce byla problematika kompozitů s polymerní matricí s možným využitím v oblasti aditivních technologiích. Jako matrice byl zvolen polyamid 11 v plazmově modifikovaném stavu. Výztuží tohoto kompozitního materiálu byla krátká skleněná vlákna.

Pro správné provedení experimentu byla vypracována literární rešerše v teoretické části této práce. Rešerše pojednává o podstatě kompozitních materiálů, o adhezi a jejím vyhodnocování a o výrobních technologiích zaměřených na kompozitní materiály jakožto alternativu pro výrobu kompozitních součástí za pomoci aditivních technologií.

Hlavním cílem této práce bylo vytvořit kompozitní vzorky na bázi polyamidu 11 s výztuží z krátkých skleněných vláken a prozkoumat adhezi mezi těmito fázemi. K dosažení cílů bylo vytvořeno 44 vhodných kompozitních vzorků, které byly podrobeny tahové zkoušce. Dále bylo vytvořeno 5 vzorků pouze z matričního materiálu pro zjištění základních vlastností materiálu a 15 vzorků se sklíčkem pro zajištění parametrů pečení. Příprava vzorků však neprobíhala bez problémů, jelikož polyamidy jsou značně polární, a tedy navlhavé materiály, i když konkrétně polyamid 11 je navlhavý méně než více rozšířený polyamid 6. Vlivem této skutečnosti vykazovalo několik vzorků vadu v podobě bublin. Tento problém dal vzniknout nové sérii měření a přípravy dalších kompozitních vzorků, kterým předcházela proces sušení. Dále byl proveden test navlhavosti pro stanovení hodnoty navlhavosti materiálu a test DSC.

Z výsledků tahové zkoušky lze vyhodnotit, že plnění 25 % hmotnosti skleněnými vlákny vykazuje nejlepší výsledky pevnosti v tahu. Pevnost v tahu těchto vzorků je o 19,41 % vyšší, než je pevnost původního materiálu. Zlepšení pevnosti v tahu vykazují všechna plnění. Při porovnání pevnosti v tahu kompozitních vzorků a předsušených kompozitních vzorků byl zaznamenán zanedbatelný rozdíl. Sušené vzorky stejně jako vzorky nesušené byly zatíženy výskytem vady v podobě bublin, i když v menší míře. Spolu s faktem, že výsledné meze pevnosti se příliš neliší, lze stávající výskyt vad vysvětlit nesprávným postupem při sušení vzorků.

Nevhodnost v procesu sušení by mohla spočívat v prostředí pro sušení. Vzorky byly sušeny v indukční peci, což mohlo být klíčovým faktorem. Řešením by mohla být

vhodnější vakuová pec, což by mohl být námět pro navázání na tuto práci. Co se týče parametrů sušení, významnou roly by také mohl hrát čas sušení, jelikož volba tohoto parametru byla odvozena podle způsobu sušení kompozitu s matricí PA6, který je více navlhavý než polyamid 11, což vedlo k volbě kratšího času sušení.

Na základě informací a výsledků z provedených experimentů bych kompozitní materiál, jímž se práce zabývá, pro aditivní technologie zatím nedoporučil. Materiál v tomto stádiu vyžaduje další zevrubný výzkum s následným odzkoušením v požadovaném procesu zpracování. Ve způsobu spékání, který v 3D tiskárně SLS probíhá po úzkých vrstvách, by se problém tvorby vad vlivem polarizace nemusel projevit v takové míře.

Bibliografie

1. BOHUMIL MEISSNER, V. Z. a G. Ú. J. CHALOUPKOVÁ. *Fyzika polymerů - struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1988.
2. *Daďourek, Karel Kompozitní materiály - druhy a jejich užití*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. 978-80-7372-279-1.
3. *MACHEK, Václav a Jaromír SODOMKA Nauka o materiálu*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN 978-80-01-03927-4.
4. EHRENSTEIN, G. W. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
5. MLEZIVA, J. A. J. Š. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a*. Praha: Sobotáles, 2000. 80-8520-72-7.
6. Palle Knudsen. *Polyamides* [online]. Dostupné také z: <http://www.pkkaps.dk/pkk-uk/materialer-uk.html>
7. Plasticsportal. *Ultramid (PA) – Product Brochure, english* [online]. Dostupné také z: https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/content/products/engineering_plastics/ultramid_downloads
8. *JANOVEC, Jiří, Jiří CEJP a Josef STEIDL Perspektivní materiály*. Vyd. 3. Praha: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 978-80-01-04167-3.
9. JANČÁR, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
10. Havel-composites. *Technologie výroby kompozitů* [online]. 2005. Dostupné také z: <http://www.havel-composites.com/clanky/4-Technologie/76-Technologie-jejich-popis-a-schemata.html>
11. Lanxess. *Milled Fiber MF 7982* [online]. 2013. Dostupné také z: https://techcenter.lanxess.com/scp/emea/en/docguard/LANXESS_Glass_Fiber_MF_7982.pdf?docId=63510

12. ČSN EN ISO 527. *Plasty: stanovení tahových vlastností.*. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví , 2012.
13. POCIUS, A. V. *Adhesion and Adhesives Technology - An Introduction.* 3rd. United States: Hanser Gardner Publications [cit. 2012]. ISBN 978-1569905111.
14. HULL, Derek. a T. W. CLYNE. *An introduction to composite materials.* 2nd. New York: Cambridge University Press, 1996. ISBN 0521388554.

Seznam použitých obrázků

Obr. 1 Vzájemné zaklínění matrice a sekundární fáze.	11
---	----

Obr. 2 Vlevo nahoře případ s dobrou smáčivostí povrchu $\alpha < 90^\circ$, vpravo nahoře případ se špatnou smáčivostí povrchu, kdy $\alpha > 90^\circ$. Níže můžeme pozorovat ideální smáčivost (vlevo) a ideální nesmáčivost (vpravo).....	12
Obr. 3 Princip přímého měření adhezního napětí (vlevo napětí normálové, vpravo napětí smykové).....	13
Obr. 4 Metoda trojbodového ohybu.....	13
Obr. 5 Princip testu scratch.....	14
Obr. 6 Princip mřížkového testu.....	14
Obr. 7 Princip odlupovací zkoušky.....	15
Obr. 8 Struktura PA 6 [5].....	17
Obr. 9 Struktura PA12 [5].....	18
Obr. 10 Struktura PA11 [5].....	18
Obr. 11 Základní rozdělení kompozitních materiálů dle sekundárních fází.....	19
Obr. 12 Detail skleněného vlákna [3].....	20
Tab. 2 Typické vlastnosti vybraných skleněných vláken při normální teplotě [2].....	21
Obr. 13 Detail uhlíkového vlákna [3].....	21
Obr. 14 Detail aramidového vlákna.....	22
Obr. 15 Vývoj aplikačních oblastí polymerních kompozitů v USA mezi léty 1960 až 2005 [3].....	23
Obr. 16 Princip ručního kladení. [3].....	24
Obr. 17 Princip zvláštního způsobu ručního kladení za pomoci stříkací pistole. [9].....	24
Obr. 18 Princip lisování tlakového vaku.	25
Obr. 19 Princip lisování za pomoci vakua [9].....	25
Obr. 20 Podíl jednotlivých technologií zpracování sklem vyztužených plastů v Evropě v roce 2005 (v tisících tunách) [3].....	26
Obr. 21 Použitá skleněná vlákna.....	28
Obr. 22 Nová forma (vlevo) na vzorky se sklíčkem před vložením do pece a nové formy (vpravo) těsně po vytažení z pece.....	30
Obr. 23 Rozměry použitého sklíčka pro vzorky se sklíčkem.....	30
Obr. 24 Na obrázku vlevo můžete vidět fázi přípravy vzorků za pomoci váhy a formy. Uprostřed vidět fázi přípravy vzorků, kdy jsou vzorky připraveny v peci. Vpravo můžete vidět pec, pro pečení vzorků.....	31
.....	31
Obr. 25 Forma pro přípravu vzorků.....	31

Obr. 26 Fotografie použitého trhacího stroje ZD 10 Walter.....	33
Obr. 27 Sušený vzorek s 25 % skleněných vláken.	42
Obr. 28 Vzorek s 25 % skelných vláken.....	42
Obr. 29 Vzorek s 20 % skelných vláken.....	43
Obr. 30 Vzorek s 30 % skelných vláken a střední vadou v podobě bubliny	43
Obr. 31 vlevo -Schéma lomové plochy vzorku pro výpočet plochy s koeficienty.	36
Obr. 32 vpravo – Fotografie lomové plochy kompozitního vzorku.	36
Obr. 33 Skutečná lomová plocha s vadou (vlevo). Navržená lomová plocha s vadou (vpravo).....	37
Obr. 34 Porovnání průměrné meze pevnosti v tahu.....	41
Obr. 35 Graf znázorňující teplotu tání a teplotu krystalizace PA11 v sušeném (zelená a růžová křivka) a nesusušeném stavu (černá křivka).....	40
Obr. 36 Průběh teplotních změn zkoušky DSC.	40
Obr. 37 Znázornění odečítání úbytku hmotnosti vzorku PA11 z prostředí skladových prostorů.	41

Seznam použitých tabulek

Tab. 1 Vliv poměrů skupin – <i>CONH</i> – a – <i>CH2</i> –na vlastnosti PA. [4].....	17
Tab. 2 Srovnání vlastností materiálů, které se využívají jako částice výztuže kompozitů. [1].....	19
Tab. 3 Ceny vláken dle surovin a různých typů [3].....	22
Tab. 4 Vlastnosti PA11	27
Tab. 5 Technické údaje použitých skleněných vláken.....	28
Tab. 6 Znázornění lomových ploch jednotlivých vzorků po vyhodnocení.	37
Tab. 7 Znázornění nárůstků hmotnosti z testu navlhavosti	39
Tab. 8 Porovnání úbytku hmotnosti ze zkoušky DSC.....	41

Seznam použitých zkratk

CAD	Computer aided design
DSC	diferenciační snímací kalorimetrie

Zkratky materiálů

PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
PA 610	Polyamid 610
PA 11	Polyamid 11
PA 12	Polyamid 12

Chemické vzorce

Al₂O₃	Oxid hlinitý
– CONH–	Amidové skupiny
SiC	Karbid křemíku
Si₃N₄	Nitrid křemičitý
ZrO₂	Oxid zirkoničitý

Veličiny

<i>F_m</i>	Zatěžující síla na mezi pevnosti [kN]
<i>S</i>	Plocha [mm ²]
<i>a</i>	šířka vzorku na kratší straně [mm]
<i>c</i>	šířka vzorku na delší straně [mm]
<i>v</i>	Výška vzorku [mm]
<i>δ_m</i>	Mez pevnosti v tahu [MPa]
<i>\bar{x}</i>	Aritmetický průměr
<i>σ</i>	Směrodatná odchylka