

Charakteristika kompozitného materiálu s časticovým plnivom

Bc. Peter Bajči

Vedúci práce: Ing. Zdeňka Jeníková, Ph.D.

Abstrakt

Prednáška sa zaoberá kompozitným materiálom a jeho niektorými vlastnosťami. Obsahuje charakterizáciu skúmaného materiálu a prezentuje dosiahnuté výsledky, ktoré sme získali pri jednotlivých skúškach. Materiál bol podrobený skúške chemickej odolnosti v kyslom i zásaditom prostredí, skúške ťahom a meraniu tvrdosti. Pomocou diferenciálnej snímacej kalorimetrie (DSC) sme stanovili teplotu tavenia a teplotu kryštalizácie. Všetky namerané hodnoty charakteristík kompozitného materiálu s rôznym obsahom plniva sme porovnávali s hodnotami čistého polypropylénu.

Kľúčové slová

kompozit, polypropylén, časticové plnivo, chemická odolnosť, mechanické vlastnosti, diferenciálna skenovacia kalorimetria

1. Úvod

V súčasnosti, vďaka moderným technológiám, existuje veľké množstvo rôznych kompozitných materiálov. Kompozity sú materiály so špecifickými vlastnosťami, ktoré sú dosiahnuté vhodnou kombináciou základnej hmoty (matrice) a vlozenej fázy (výstuže). Kompozity sú moderné, avšak nie univerzálne materiály. Ako perspektívne materiály sa javia kompozitné magnetické materiály s polymérou maticou. Skladajú sa z nemagnetickej polymérnej matrice, v ktorej je rozptýlený magnetický prášok.

1.1 Kompozity

Kompozity predstavujú združené materiály, ktoré boli vytvorené spojením dvoch jednoduchých materiálov, ktoré plnia jednotlivé, v jednom materiáli nezlučiteľné požiadavky. V ideálnom kompozite sú potláčané nedostatky pôvodných materiálov a aktivované ich výhody vo vzájomnom spolupôsobení. Uplatňuje sa pri nich synergický účinok t.j. prenos vlastností zložiek do vlastností kompozitu a znásobenie ich účinku vo vzájomnom spolupôsobení. Synergický efekt je objektívna charakteristika, ktorou sa kompozitné materiály odlišujú od ostatných.

Medzi kompozitné materiály možno zaradiť širokú, rôznorodú skupinu materiálov.

Najčastejšie sa chápe ako kompozit len taká látka, ktorá spĺňa tieto podmienky:

- bola vytvorená umelo,
- skladá sa najmenej z dvoch, chemicky výrazne odlišných zložiek,
- zložky majú z makroskopického hľadiska rovnomerné rozloženie v celom objeme,
- výsledné vlastnosti kompozitov sa odlišujú od vlastností zložiek

Sú to teda heterogénne materiály tvorené dvomi popriprípade viacerými fázami, obvykle rôzneho chemického zloženia, ktoré sa líšia fyzikálnymi a mechanickými vlastnosťami. Jedna z fáz tvorí maticu kompozitu a je spojitou fázou. Sekundárna fáza je obvykle nespojitá a tvorená časticami rôzneho typu a tvaru. Vhodným výberom vzájomných kombinácií matrice

a spevňujúcej fázy a voľbou ich vzájomného objemového pomeru je možné dosiahnuť vysokú úroveň úžitkových vlastností kompozitov.

V závislosti od vlastností možno rozdeliť kompozity na:

- kompozity s vysokými mechanickými vlastnosťami,
- kompozity so špeciálnymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami.

Prvá skupina sa používa ako konštrukčný materiál, druhá skupina predovšetkým ako funkčný materiál [1].

1.2 Plnivá do kompozitných materiálov

Plnivo je neprchavá prísada organického aj anorganického pôvodu. Aplikácia plnív výrazne znižuje cenu výrobkov, pretože väčšinou predstavujú lacnejší materiál ako samotný plast matrice. Z funkčného hľadiska plnivá rozdeľujeme na vystužujúce (vláknité) a nevystužujúce (práškové) tvorené súborom drobných častíc rôznej veľkosti a tvaru. Aktivita plniva je podmienená fyzikálno-chemickým charakterom na medzifázovom rozhraní. Vplyv plnív na mechanické chovanie sa polymérov je daný:

- tvarom častíc plniva,
- charakterom interakcie polymér – plnivo,
- obsahom plniva,
- mechanickými vlastnosťami plniva.

Nevystužujúcimi plnivami sú obyčajne anorganické práškové materiály, ktoré väčšinou výraznejším spôsobom neovplyvňujú mechanické vlastnosti. Ovplyvňuje sa nimi predovšetkým tepelná vodivosť, tepelná rozťažnosť a iné fyzikálne vlastnosti [2].

1.3 Kompozity s polymérou matricou

V súčasnosti existuje veľký počet kompozitov na báze polymérov. Tento počet sa každoročne zvyšuje a formy kombinácií polymérov s inými materiálmi sú rozmanité.

Polymérne kompozitné materiály sa vyznačujú malou mernou hmotnosťou, dobrou stabilitou pri nízkych teplotách, odolnosťou voči korózii a pod. Prednosti polymérnej matrice voči kovovej matici sú napríklad tieto:

- merná hmotnosť je 6-10 krát nižšia,
- priaznivý pomer hmotnosti a pevnosti,
- vysoká chemická odolnosť,
- zvláštne optické vlastnosti,
- výborné elektroizolačné a dielektrické vlastnosti,
- nízka tepelná vodivosť,
- ľahká spracovateľnosť,
- cenová výhodnosť,
- farebnosť, dekoratívnosť.

V porovnaní s kovmi majú niektoré základné druhy plastov aj určité nevýhody ako napríklad:

- menšie absolútne hodnoty pevnosti,
- nižšia tepelná stálosť,
- horľavosť,
- nízka hodnota tepelnej a elektrickej vodivosti,
- vyššia tepelná rozťažnosť.

Treba zdôrazniť aj to, že správnou voľbou polymérnej matrice a vystužujúceho plniva možno vyrobiť kompozitné materiály, ktoré svojimi vlastnosťami preyšujú aj kompozitné materiály s kovovou matricou [3].

2. Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál sme použili kompozit polypropylén – feritový prášok s rôznym obsahom plniva. Vzorok materiálu boli pripravené technológiou vstrekovania. Na prípravu experimentálneho materiálu bola použitá polymérna matrica na báze polypropylénu (Daplen USC 1012) a ako plnivo bol použitý feritový prášok - strontnatý ferit. Chemické zloženie jednotlivých vzoriek môžeme sledovať v tab. 1.

Tabuľka 1. – Chemické zloženie skúšobných vzoriek

Z-5	100% Daplen USC 1012
Z-6	18% Daplen USC 1012 + 0,5% Capow L 38H + 1,5% Strukol TR 046 + 80% Ferit
Z-7	28% Daplen USC 1012 + 0,5% Capow L 38H + 1,5% Strukol TR 046 + 70% Ferit
Z-8	38% Daplen USC 1012 + 0,5% Capow L 38H + 1,5% Strukol TR 046 + 60% Ferit

Pri výrobe vzoriek boli použité spracovateľské prísady Capow L 38H a Struktol TR 046.

3. Metodika skúšok

V nasledujúcich podkapitolách sú popísané postupy skúšok pomocou ktorých sme charakterizovali vlastnosti polypropylénu a kompozitných materiálov PP – ferit.

3.1. Stanovenie chemickej odolnosti

Chemickú odolnosť polypropylénu a kompozitov PP – ferit sme stanovili podľa normy STN 64 0242. Kritériom pre stanovenie chemickej odolnosti bola sledovaná zmena hmotnosti na skúšobných telesách z jednotlivých druhov materiálov.

Ako skúšobné zariadenia sme použili nádoby zo skla, ktoré odolávajú prostrediu, v ktorom sa skúšobné telesá exponujú. Skúšobné kvapaliny sme zvolili kyselinu chlorovodíkovú (HCl), ako zástupcu kyslého prostredia, a 5% roztok hydroxidu sodného (NaOH) ako predstaviteľa zásaditého prostredia.

Z každého druhu materiálu sme vyhotovili 12 skúšobných telies. Skúšobné telesá mali dĺžku 19 – 21 mm, hrúbku 3 - 4 mm a boli široké 9 – 10 mm a pred ich vložením do kvapalín boli odvážené. Keďže sme hodnotili aj vplyv povrchu na chemickú odolnosť materiálov, tak z toho dôvodu bolo 6 skúšobných telies pred skúškou prebrúsených približne tak, že sme ich hmotnosť znížili o cca 0,1 g. Celkom bolo vyhotovených 48 vzoriek, z toho 24 brúsených, ktoré boli ponorené do skúšobných kvapalín po dobu 7 dní.

Po vybratí vzoriek zo skúšobnej kvapaliny, pred meraním hmotnosti, sme skúšobné telesá opláchli vodou a prchavou kvapalinou. Potom sme telesá osušili do konštantnej hmotnosti, tak aby sa teleso zbavilo zvyškov testovacej kvapaliny. Zmenu hmotnosti Δm skúšobného telesa sme vypočítali podľa vzťahu (1):

$$\Delta m = \frac{(m_1 - m)}{m} \cdot 100 \quad [\%], \quad (1)$$

kde: m – pôvodná hmotnosť telesa [g],

m_1 – hmotnosť telesa po skúške [g].

Výslednú zmenu hmotnosti sme vypočítali ako aritmetický priemer troch nameraných hodnôt.

3.2. Stanovenie tvrdosti metódou Shore D

Všeobecne tvrdosť definujeme ako odpor materiálu proti vniknutiu iného, tvrdšieho telesa. Meranie tvrdosti polymérnych materiálov má svoje odlišnosti oproti meraniu tvrdosti

materiálov ako sú napríklad kovy. Tradičné metódy merania tvrdosti nie sú pre tieto materiály vhodné [4]. Tvrdosť sme merali podľa normy STN EN ISO 868.

Princíp skúšky spočíva v tom, že tŕň tvrdomeru sa vtlačá do povrchu skúšobného telesa, pričom hĺbka vnorenia tŕňa do povrchu sa odčítava priamo na tvrdomeri v stupňoch Shore. Pre tvrdé plasty je určená metóda Shore D, pri ktorej je vtlačaný ostrý tŕň s vrcholovým uhlom 30° a veľmi jemným vrcholovým zakrivením 0,1 mm. Tlak na tvrdomer má byť pri meraní taký, aby sa dosiahol pevný kontakt celej plochy pätky tvrdomeru so skúšobným telesom, avšak samotná pätká nesmie byť do skúšobného telesa vtlačaná. Povrch vzorky pritom musí byť hladký, rovný a bez defektov [5].

Ako skúšobný materiál sme použili z každého druhu materiálu jednu brúsenú a jednu nebrúsenú vzorku. Pomocou tvrdomeru sme stanovili tvrdosť na troch rôznych miestach vzorky a aritmetickým priemerom sme vypočítali výslednú tvrdosť na celkovo 8 vzorkách. Pre porovnanie sme tvrdosť merali aj na vzorkách ovplyvnených chemickým prostredím (kyslým a zásaditým) zo skúšky chemickej odolnosti. Na ďalších 16 vzorkách sme takisto odmerali tvrdosť na troch rôznych miestach a výslednú tvrdosť sme vypočítali ako aritmetický priemer.

3.3. Stanovenie mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti skúmaných materiálov sme stanovili pomocou skúšky ťahom podľa normy ČSN EN ISO 527-1.

Ako skúšobné zariadenie sme použili trhací stroj typu ZD 10/90. Skúške sme podrobili 4 vzorky z každého typu materiálu. Ešte pred skúškou sme pomocou posuvného meradla zmerali šírku a hrúbku vzorky, aby sme mohli vypočítať plochu prierezu, ktorú sme potrebovali pre výpočet medze pevnosti σ_M podľa vzťahu (2).

$$\sigma_M = F_M/A_0 \text{ [MPa]}, \quad (2)$$

kde: F_M – maximálna zaťažujúca sila [N],

A_0 – plocha prierezu [mm^2].

Pomerné predĺženie ε_{tB} sme vypočítali pomocou vzťahu (3).

$$\varepsilon_{tB} = (\Delta L/L) \cdot 100 \text{ [%]}, \quad (3)$$

kde: ΔL – predĺženie skúšobného telesa [mm],

L – vzdialenosť medzi čel'ust'ami [mm].

Hodnoty F_M a ΔL potrebné k výpočtom sme odčítali z ťahových diagramov jednotlivých skúšiek. Výsledné hodnoty mechanických vlastností sme štatisticky vyhodnotili ako aritmetický priemer \pm smerodajná odchýlka pre každý materiál so štyroch vykonaných meraní.

3.4. Stanovenie teploty tavenia a teploty kryštalizácie pomocou DSC

Pri stanovení sme postupovali podľa normy ČSN EN ISO 11357-1.

Diferenciálna snímacia kalorimetria je postup, pri ktorom sa rozdiel medzi rýchlosťou toku tepla v kelímku so skúšobnou vzorkou a v referenčnom kelímku derivuje ako funkcia teploty alebo času, pričom je skúšobná vzorka a referenčný materiál podrobený rovnakému riadenému teplotnému režimu v špecifikovanom prostredí pomocou symetrického meracieho systému [6].

Z každého druhu materiálu sme odobrali z rovnakého miesta skúšobné teleso, ktoré sme vložili do kalorimetra. Nastavili sme pracovný cyklus ohrevu a ochladzovania a ako výsledok sme dostali graf, na základe ktorého sme pomocou pík stanovili teplotu tavenia a teplotu rekryštalizácie.

Pík je časť DSC krivky, ktorá sa odchyľuje od základnej čiary skúšobnej vzorky, vystupuje k maximu alebo k minimu a potom sa vracia k základnej čiare skúšobnej vzorky. Charakterizuje prechod, ktorý absorbuje teplo (endotermický pík) alebo uvoľňuje teplo (endotermický pík) [6].

4. Výsledky experimentov

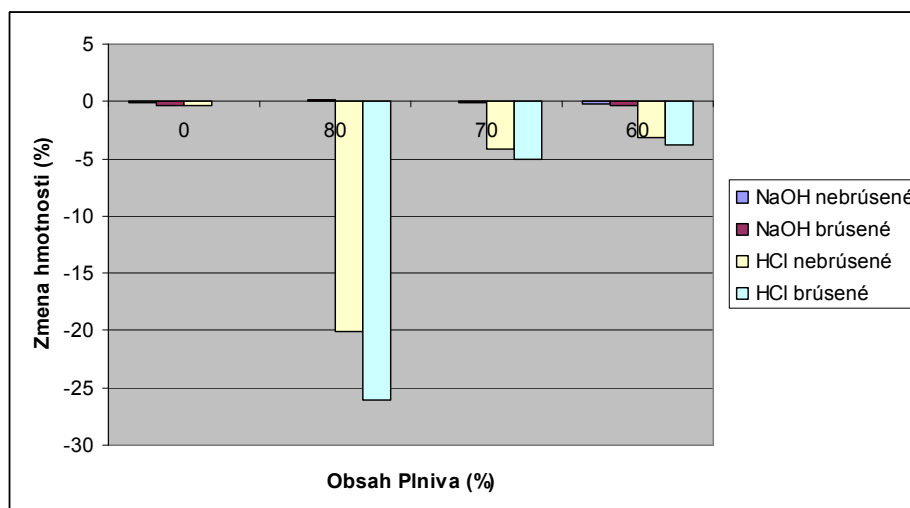
V nasledujúcich podkapitolách sú prezentované dosiahnuté výsledky skúšok, ktoré sú jednotlivo popísané v kapitole 3.

4.1 Stanovenie chemickej odolnosti [7]

Chemická odolnosť polypropylénu a kompozitov PP – ferit s rôznym obsahom plniva sa vyhodnocovala podľa postupu uvedeného v časti 3.1. Experimentálne stanovená zmena hmotnosti skúšobných telies ponorených v skúšobných kvapalinách počas 7 dní je uvedená v tab. 2 a Grafickú závislosť zmeny hmotnosti na obsahu plniva môžeme sledovať na obr. 1.

Tabuľka 2. Zmena hmotnosti skúšobných telies ponorených v skúšobných kvapalinách

	NaOH		HCl	
	nebrúsené	brúsené	nebrúsené	brúsené
	Δm [%]	Δm [%]	Δm [%]	Δm [%]
Z-5	-0,15	-0,29	-0,29	+0,00
Z-6	+0,05	+0,11	-20,01	-26,04
Z-7	+0,00	-0,07	-4,11	-5,05
Z-8	-0,22	-0,33	-3,09	-3,84



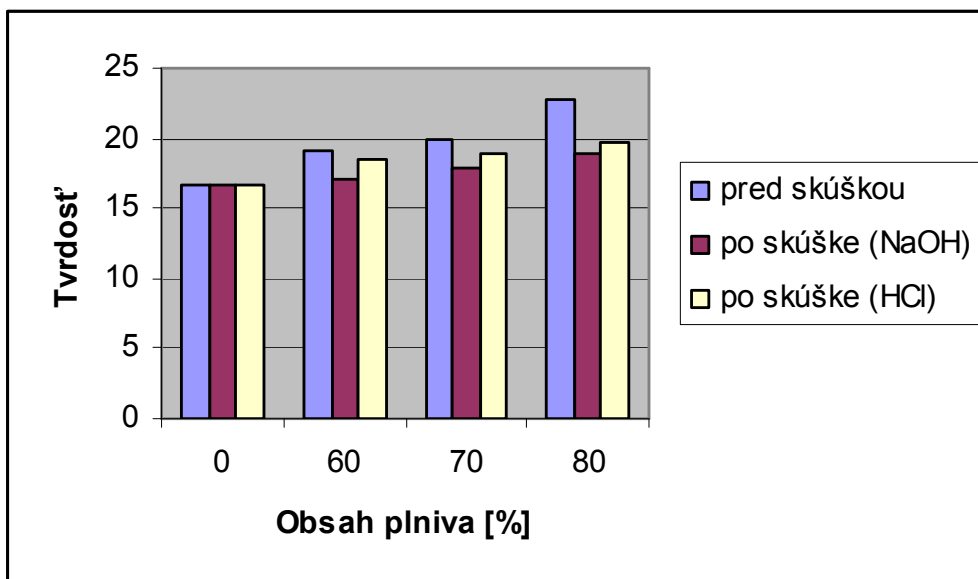
Obr. 1. Závislosť zmeny hmotnosti na obsahu plniva

4.2. Stanovenie tvrdosti metódou Shore D [7]

Meranie sme uskutočnili podľa postupu opísaného v časti 3.2. Namerané hodnoty tvrdosti nebrúsených vzoriek sú uvedené v tab. 3 a graficky vyjadrená závislosť tvrdosti na obsahu plniva nebrúsených skúšobných telies je na obr. 2.

Tabuľka 3. Namerané hodnoty tvrdosti nebrúsených vzoriek

Shore D		Obsah plniva [%]			
		0	60	70	80
Shore D	Pred skúškou	16,7	19,2	20,0	22,7
	Po skúške (NaOH)	16,7	17,1	17,9	19,0
	Po skúške (HCl)	16,7	18,5	19,0	19,8

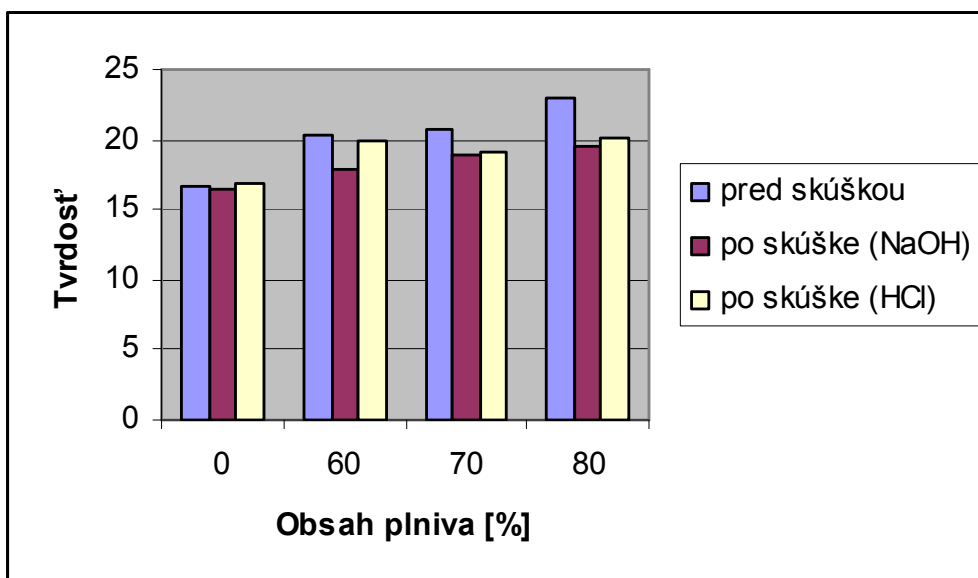


Obr. 2. Závislosť tvrdosti nebrúsených vzoriek na obsahu plniva

Hodnoty tvrdosti, ktoré sme namerali pri brúsených vzorkách sú uvedené v tab. 4 a graficky vyjadrená závislosť tvrdosti na obsahu plniva pre brúsené skúšobné telesá je na obr. 3.

Tabuľka 4. Namerané hodnoty tvrdosti brúsených vzoriek

Shore D	Obsah plniva [%]			
	0	60	70	80
Pred skúškou	16,7	20,4	20,8	22,9
Po skúške (NaOH)	16,5	17,9	19,0	19,6
Po skúške (HCl)	16,9	20,0	19,2	20,2



Obr. 3. Závislosť tvrdosti brúsených vzoriek na obsahu plniva

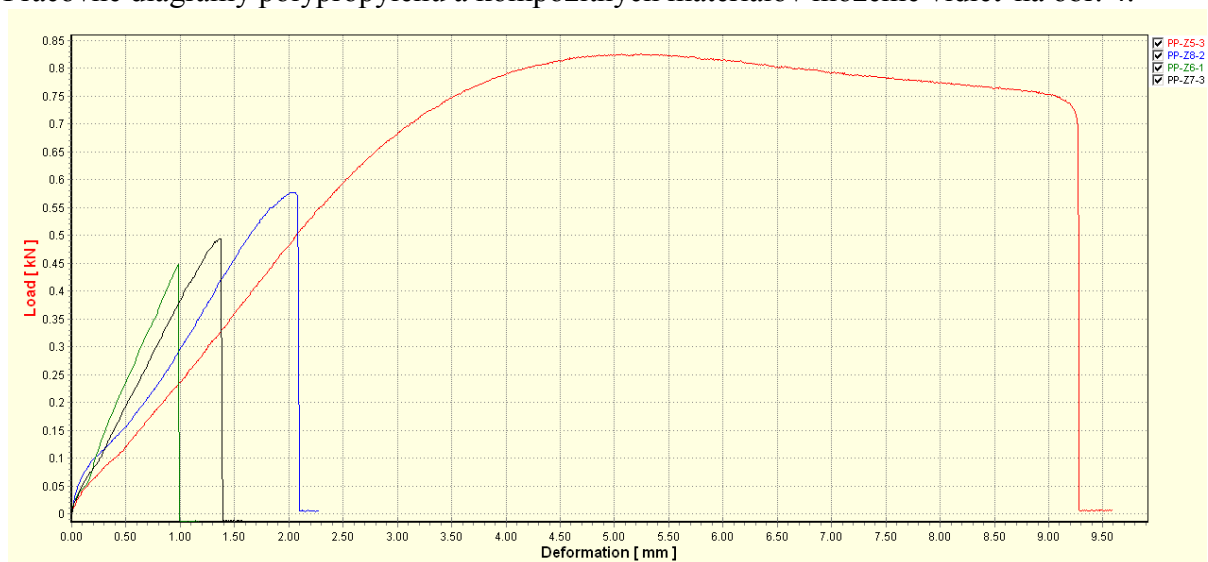
4.3. Stanovenie mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti sme stanovili pomocou postupu popísaného v časti 3.3. Namerané a vypočítané hodnoty sú zaznamenané v tab. 5.

Tabuľka 5. Namerané a vypočítané hodnoty skúšky ťahom

		Z-5	Z-6	Z-7	Z-8
	A_0 [mm ²]	38,34	38,51	38,49	37,83
	L [mm]	115	115	115	115
1. vzorka	F_M [N]	850	350	475	570
	ΔL [mm]	8,40	1,12	1,90	2,50
	σ_M [MPa]	22,2	9,09	12,3	15,1
	ϵ_{tB} [%]	7,3	1,0	1,7	2,2
2. vzorka	F_M [N]	825	450	475	560
	ΔL [mm]	9,31	0,98	1,22	2,28
	σ_M [MPa]	21,5	11,7	12,3	14,8
	ϵ_{tB} [%]	8,1	0,9	1,1	2,0
3. vzorka	F_M [N]	830	425	515	575
	ΔL [mm]	10,79	0,70	1,44	2,54
	σ_M [MPa]	21,7	11,0	13,4	15,2
	ϵ_{tB} [%]	9,4	0,6	1,3	2,2
4. vzorka	F_M [N]	825	445	495	575
	ΔL [mm]	10,15	0,91	1,37	2,32
	σ_M [MPa]	21,5	11,6	12,9	15,2
	ϵ_{tB} [%]	8,8	0,8	1,2	2,0
priemer	σ_M [MPa]	21,7 ± 0,3	10,8 ± 1,2	12,7 ± 0,5	15,1 ± 0,2
	ϵ_{tB} [%]	8,4 ± 0,9	0,8 ± 0,2	1,3 ± 0,3	2,1 ± 0,1

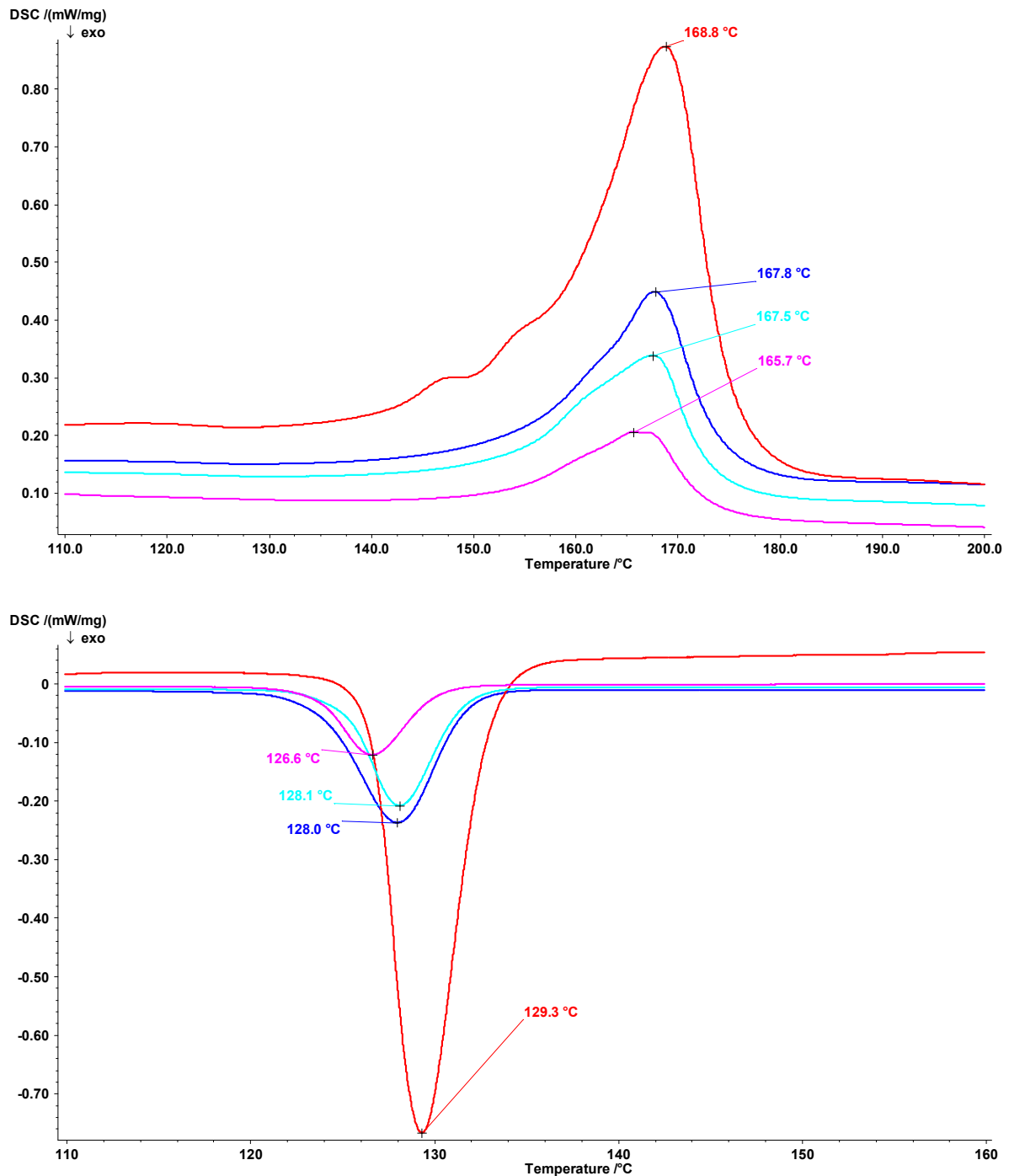
Pracovné diagramy polypropylénu a kompozitných materiálov môžeme vidieť na obr. 4.



Obr. 4. Pracovné diagramy polypropylénu a kompozitných materiálov

4.4. Stanovenie teploty tavenia a teploty kryštalizácie pomocou DSC

Po vykonaní postupu uvedeného v časti 3.4. sme dostali jednotlivé grafy (obr. 5.) pre každý materiál, z ktorých sme pomocou píkov stanovili teplotu tavenia a teplotu kryštalizácie.



Obr. 5. Grafy závislosti teploty na príkone pre jednotlivé materiály

Môžeme vidieť že teplota tavenia aj teplota kryštalizácie sa pri rôznych materiáloch mení len minimálne. Mení sa len plocha pod krivkou, ktorá nám určuje teplo potrebné na roztavenie vzorku.

5. Záver

Cieľom prednášky bolo charakterizovať kompozitný materiál s termoplastickou maticou a rôznym obsahom časticového plniva. Bolo vykonaná skúška chemickej odolnosti, meranie tvrdosti, skúška ťahom na zistenie mechanických vlastností a diferenciálna snímacia kalorimetria (DSC) pomocou ktorej sme stanovili teploty tavenia a kryštalizácie.

Na základe výsledkov skúšky chemickej odolnosti môžeme potvrdiť, že čistý polypropylén je chemicky odolný. Výrazné zmeny hmotnosti sme zaznamenali najmä po skúške v kyslom prostredí (HCl), pričom platilo, že u brúsených vzoriek bola vždy zmena hmotnosti väčšia ako u nebrúsených a to z dôvodu lepšieho prenikania skúšobnej kvapaliny do vzorky. Takisto platí, že zmena hmotnosti narastala so zvyšujúcim sa obsahom plniva. Jednou z príčin vzniku hmotnostných zmien vzoriek je aj prítomnosť plniva v štruktúre kompozitu, vďaka ktorému kompozit obsahuje veľké množstvo medzifázových rozhraní PP –ferit, v ktorých je materiál najmenej odolný na pôsobenie vonkajších vplyvov.

Na skúšku chemickej odolnosti nadväzovalo meranie tvrdosti jednotlivých vzoriek. Môžeme konštatovať, že tvrdosť polypropylénu vystaveného účinkom oboch skúšobných prostredí sa výrazne nezmenila. Naopak namerané hodnoty tvrdosti kompozitných materiálov boli po skúške chemickej odolnosti nižšie ako pred skúškou. Pri vzorkách ovplyvnených zásaditým prostredím NaOH sme zaznamenali väčší pokles tvrdosti ako pri vzorkách testovaných v HCl. Namerané hodnoty tvrdosti pred aj po skúške boli vždy väčšie pri brúsených vzorkách. Vyššia tvrdosť brúsených vzoriek bola spôsobená brúsením, pri ktorom vystúpili na povrch častice feritového plniva, ktoré majú väčšiu tvrdosť ako samotná matrica.

Mechanické vlastnosti čistého polypropylénu a kompozitných materiálov PP – ferit sme stanovili pomocou skúšky ťahom. Pracovné diagramy skúšaných materiálov môžeme vidieť na obr. 4. Po odčítaní potrebných hodnôt z diagramov, sme vypočítali mechanické vlastnosti. Na základe výsledkov môžeme konštatovať, že so zvyšujúcim sa obsahom plniva sa tieto vlastnosti zhoršujú. V našom prípade klesá medza pevnosti i pomerné predĺženie.

Poslednou úlohou bolo stanovenie teploty tavenia a teploty kryštalizácie pomocou DSC. Na výsledných grafoch (obr. 5.) z kalorimetra nás zaujímali predovšetkým píky, ktoré charakterizovali prechod, kedy materiál buď absorbuje teplo – endotermický pík (teplota tavenia), alebo uvoľňuje teplo – exotermický pík (teplota kryštalizácie).

Zoznam symbolov

Δm	zmena hmotnosti	[%]
m	pôvodná hmotnosť telesa	[g]
m_1	hmotnosť telesa po skúške	[g]
σ_M	medza pevnosti	[MPa]
F_M	maximálna zaťažujúca sila	[N]
A_0	plocha prierezu	[mm ²]
ε	pomerné predĺženie	[%]
ΔL	predĺženie skúšobného telesa	[mm]
L	vzdialenosť medzi čel'ust'ami	[mm]

Zoznam použitej literatúry

- [1] SKOČOVSKÝ, P. a kol. *Náuka o materiály pre odbory strojnícke*. 2. vyd. Žilina: EDIS, 2006. ISBN 80-8070-593-3.
- [2] VRABLCOVÁ, Z. *Vplyv obsahu plniva na vlastnosti polymérnych kompozitov*. Žilina, 2006. Diplomová práca. Žilinská univerzita.
- [3] HAVALDA, A. *Kompozitné materiály*. 2. vyd. Bratislava: STU, 1994. ISBN 80-227-0695-7.

- [4] ALEXY, P. *Skúšanie a testovanie polymérnych materiálov*. Bratislava: STU, 2001.
- [5] STN EN ISO 868. *Plasty a ebonit. Stanovenie tvrdosti vtláčaním pomocou tvrdomera (tvrdosť Shore)*. 2004.
- [6] ČSN EN ISO 11357-1. *Plasty - Diferenční snímací kalorimetrie (DSC): Část 1: Základní principy*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010.
- [7] BAJČI, P. *Odolnosť polypropylénu s rôznym obsahom feritu voči pôsobeniu chemických činidel*. Žilina, 2010. Bakalárska práca. Žilinská univerzita.