

## 7. Wytwarzanie kompozytów

Ostatnie dziesięciolecie XX wieku charakteryzowały się niezwykle dynamicznym rozwojem materiałów konstrukcyjnych oraz szybkim przyrostem parametrów użytkowych tych materiałów. Warto zaznaczyć, że M. F. Ashby w 1992 roku ocenił rynek materiałów na 80000 gatunków. Istnieje powszechnie akceptowany podział materiałów na cztery podstawowe rodzaje:

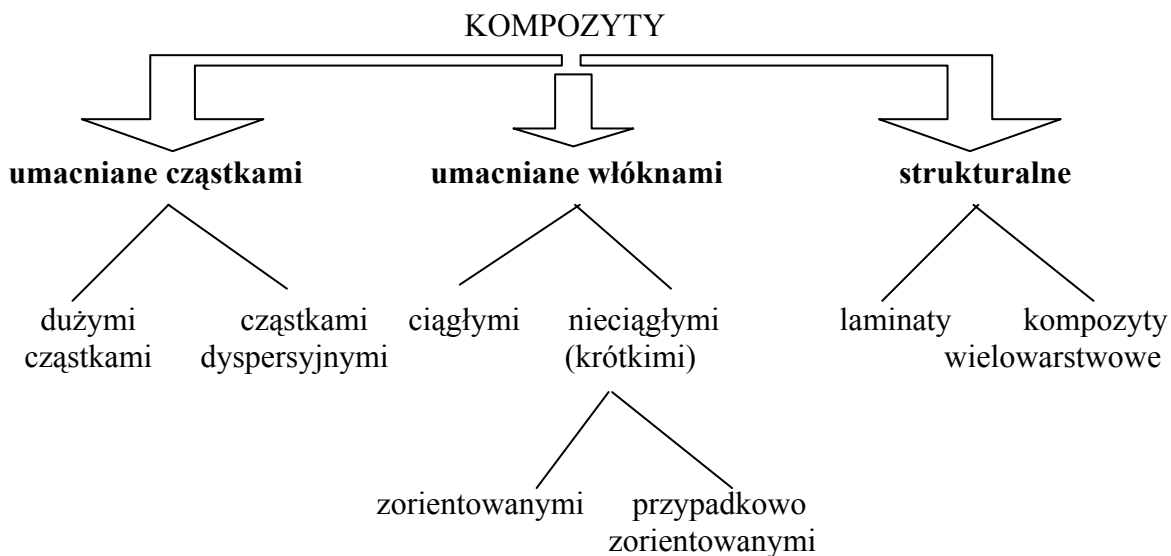
- a) metale,
- b) ceramikę,
- c) polimery,
- d) kompozyty.

Kompozyty stanowią odpowiedź na rosnące zapotrzebowanie na materiały o lepszych wskaźnikach konstrukcyjnych i eksploatacyjnych, a ponadto pozwalają na świadome kształtowanie pożądanych własności w stopniu niedostępnym w przypadku pozostałych trzech typów materiałów.

**Kompozyt** - *composite*  $\Rightarrow$  *compositus*  $\Rightarrow$  *złożony* – materiał wytworzony w sposób sztuczny i świadomy, złożony co najmniej z dwóch faz oddzielonych wyraźnymi granicami międzyfazowymi, gdzie jedna z faz jest fazą umacniającą. Własności kompozytu muszą być wyższe; inne; dodatkowe w stosunku do własności każdej z faz osobno lub zmieszanych razem. Własności kompozytu muszą być zależne od udziału poszczególnych faz.

### 7.1. Klasyfikacja kompozytów

Na rysunku 57 przedstawiono schematycznie klasyfikację kompozytów.



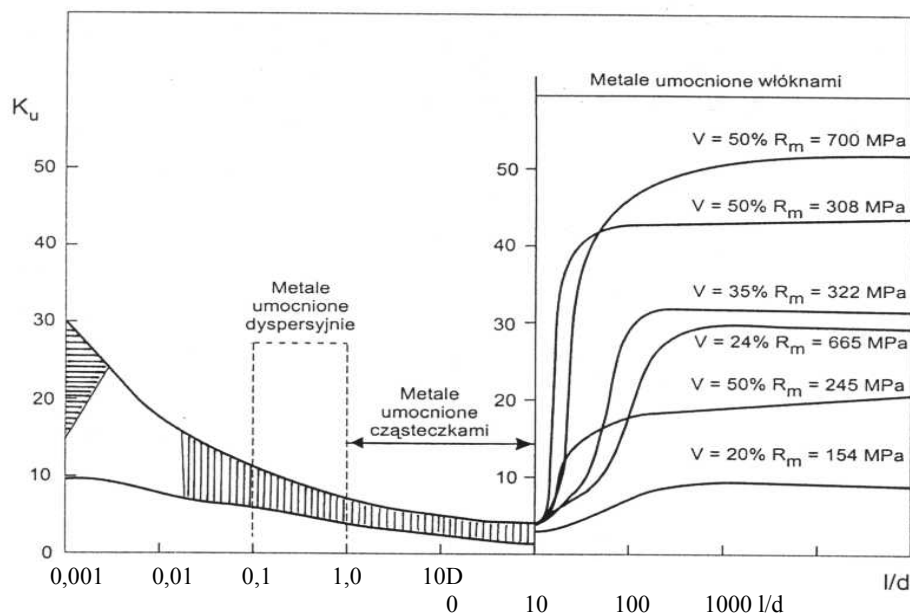
Rysunek 57. Klasyfikacja kompozytów

Spotykany jest także podział kompozytów w zależności od zastosowanej osnowy:

- a) o osnowie polimerowej,
- b) o osnowie ceramicznej,
- c) o osnowie metalicznej,
- d) o osnowie półprzewodnikowej.

Współczesna technika wykorzystuje kompozyty zawierające fazy metalowe, ceramiczne i polimerowe, przy czym kompozyty ceramiczne i polimerowe dominują na rynku materiałów kompozytowych.

Efektywność umocnienia materiału kompozytowego można wyrazić za pomocą tzw. *współczynnika umocnienia*  $K_u$  który wyrażony jest ilorazem granicy plastyczności materiału kompozytowego do granicy plastyczności osnowy, czyli  $K_u = R_{ek} / R_{eo}$ . Zależność między współczynnikiem umocnienia  $K_u$  oraz wielkością i zawartością faz umacniających przedstawiona jest na rysunku 58.



**Rysunek 58.** Wpływ wielkości i zawartości komponentów umacniających oraz względnej długości włókna na współczynnik umocnienia

Z rysunku 58 wynika, że współczynnik umocnienia  $K_u$  zależy od: średnicy cząstek umacniających, zawartości cząstek umacniających i włókien, stosunku długości włókna do jego średnicy oraz wytrzymałości włókna na rozciąganie  $R_m$ .

## 7.2. Kompozyty umacniane cząstkami

### 7.2.1. Materiały kompozytowe umocnione dyspersyjnie

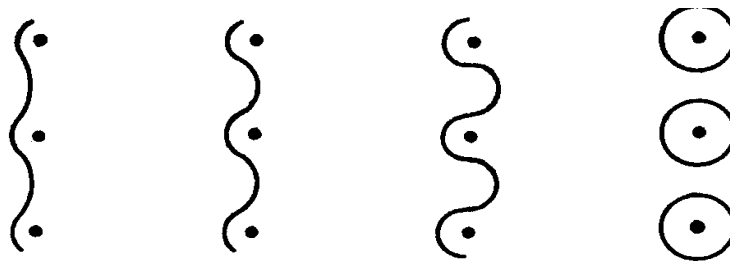
W materiałach tych o wytrzymałości kompozytu decyduje osnowa. Za cząstki dyspersyjne uważa się cząstki których średni wymiar wynosi od 0,01  $\mu\text{m}$  do 0,1  $\mu\text{m}$ . Udział objętościowy cząstek dyspersyjnych w kompozycie nie może przekraczać 15%. Efektywność umocnienia cząstkami dyspersyjnymi zależy od wielkości, kształtu, udziału objętościowego oraz od wzajemnego oddziaływania dyslokacji z wydzielaniami. Najefektywniejsze umocnienie uzyskuje się w przypadku zastosowania cząstek o wielkości do 0,01  $\mu\text{m}$ . Rozróżnia się dwa przypadki oddziaływania dyslokacji z cząstkami dyspersyjnymi:

- dyslokacje mogą poruszać się tylko w sieci krystalicznej osnowy,
- dyslokacje mogą przecinać cząstki dyspersyjne.

W przypadku kompozytów o osnowie ceramicznej CMC - ceramic matrix composites - dodatkowo udało się uzyskać wzrost odporności na kruche pękanie poprzez wprowadzenie cząstek dyspersyjnych, co w przypadku materiałów ceramicznych jest bardzo istotnym czynnikiem powiększającym możliwości aplikacyjne takich kompozytów.

W przypadku, gdy:

- cząstki dyspersyjne fazy umacniającej są koherentne lub półkoherentne z osnową, przemieszczająca się dyslokacja napotykając na takie cząstki może wyginać się wokół nich. Powstałe pętle dyslokacyjne mogą poruszać się niezależnie od siebie. Poślizg zachodzi w wyniku pokonywania przez każdą pętlę energii oddziaływania cząstki. Znaczny udział w umocnieniu ma także praca ścinania cząstek, ponieważ powstaje nowa powierzchnia rozdziału między osnową a ścinaną cząstką.
- dyslokacja napotykając rzadko rozmieszczone, niekoherentne cząstki fazy umacniającej wygina się wokół nich i po całkowitym przejściu pozostawia pętlę dyslokacyjną wokół tej cząstki zgodnie z mechanizmem Orowana, schematycznie przedstawionym na rysunku 58.



Rysunek 59. Schemat mechanizmu Orowana

Dalszy ruch dyslokacji wymaga przyłożenia wyższego naprężenia. Obserwuje się wówczas podwyższenie granicy plastyczności kompozytu. Dodatkowym efektem wprowadzenia do osnowy cząstek dyspersyjnych jest także obniżenie skłonności materiału do pęcznienia oraz podwyższenie odporności materiału na pęcznienie w szerokim zakresie temperatur, nawet do około 80% temperatury topnienia osnowy.

### 7.2.2. Materiały kompozytowe umocnione dużymi cząstkami

Kompozyty te stanowią pośrednią grupę pomiędzy kompozytami umacnianymi dyspersyjnie a kompozytami umacnianymi włóknami. Często zamiast nazwy kompozyty umacniane dużymi cząstkami spotyka się nazwę *kompozyty agregatowe*. Cząstki umacniające mają wielkość powyżej 1  $\mu\text{m}$ , a ich udział objętościowy może dochodzić do 90%. Zasadniczą różnicą w stosunku do kompozytów umacnianych dyspersyjnie jest fakt, że w tych kompozytach obciążenia przenoszone są przez osnowę i cząstki, w związku z tym ulega także zmianie mechanizm oddziaływania cząstek z osnową.

Umocnienie cząstkami kompozytów wynika z:

- a) oddziaływania sprężystego cząstek z osnową,
- b) ograniczenia ruchu dyslokacji,
- c) utworzenia ciągłego szkieletu cząstek fazy umacniającej

Klasycznym przykładem kompozytów umacnianych dużymi cząstkami są węgliki spiekane, np. WC – osnowa Co. W takich kompozytach twarde cząstki umacniające – węgliki - ograniczają odkształcenie dużo bardziej od nich plastycznej osnowy. Powstaje dodatkowo pole naprężeń hydrostatycznych podobne do pola naprężeń w ośrodku sprężystym.

Dlatego trzeba podkreślić, że cząstki nie zawsze są wprowadzane w celu umocnienia kompozytu - przykładem także może być grafit dodawany do kompozytów na osnowie miedzi stosowanych na styki elektryczne, spełniając funkcje smarujące. Innym przykładem jest wprowadzanie grafitu do gumy stosowanej na opony samochodowe.

W przypadku kompozytów ceramicznych cząstki wprowadzane są również w celu podwyższenia odporności materiałów ceramicznych na kruche pękanie, przy czym jest to możliwe przy ścisłej kontroli zawartości i rozmieszczenia cząstek w osnowie.

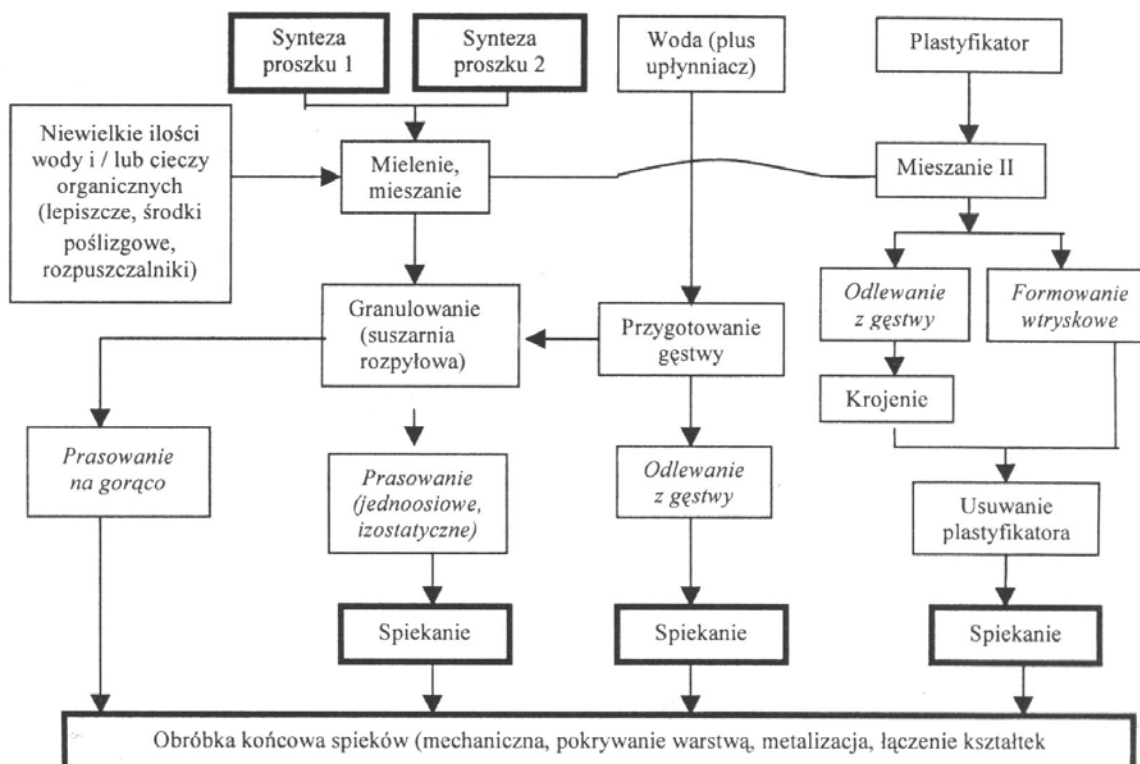
### 7.2.3. Metody otrzymywania kompozytów umacnianych cząstkami

Węgliki spiekane produkowane są wyłącznie techniką metalurgii proszków. Pierwszy etap obejmuje przygotowanie mieszanki proszków odpowiednich węglików oraz metalu osnowy i jej mielenie w młynach wibracyjnych lub młynach typu attritor. Mielenie jest procesem decydującym w znacznej mierze o jakości wytworzonych później węglików spiekanych. Podczas mielenia cząstki węgla pokrywane są warstewką kobaltu. Mieszanie prowadzi się najczęściej na mokro, a kształtki prasuje się na gorąco.

Przykładem kompozytu umacnianego dyspersyjnie jest SAP (*sintered aluminium powder*). Jest to kompozyt na osnowie aluminium umacniany trójtlenkiem glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Materiałem wyjściowym do produkcji tego kompozytu jest uzyskany poprzez mielenie proszek płatkowy aluminium lub jego stopy. Cząstki tego proszku powinny mieć grubość od 0,1  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$  i być pokryte warstewką tlenku aluminium o grubości 10 nm. Są to wartości krytyczne. Proszek prasuje się na zimno pod ciśnieniem od 100 MPa do 200 MPa. Wypraski są następnie umieszczane w aluminiowych pojemnikach i nagrzewane wolno do temperatury 600°C i wytrzymywane w tej temperaturze przez określony czas. Podczas nagrzewania

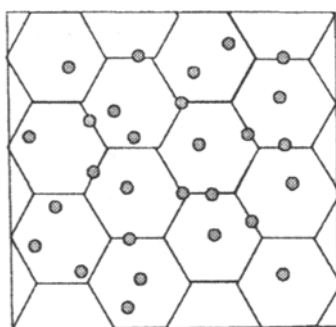
uwodniony tlenek aluminium, którego warstwa znajduje się na powierzchni cząstek proszku, uwalnia parę wodną reagującą z aluminium co daje dodatkowy tlenek aluminium i wodór. Tak przygotowane wypraski poddaje się ponownemu prasowaniu, tym razem na gorąco, pod ciśnieniem ponad 100 MPa, a następnie kształtki są wyciskane. Podczas tych operacji warstwa tlenkowa ulega rozbiću na cząstki o submikronowej wielkości, rozproszone w osnowie aluminium. Zawartość trójtlenku glinu w kompozycie można kontrolować poprzez zmianę wielkości cząstek proszku aluminium użytego do produkcji kompozytu. Produkowane w ten sposób materiały zawierają do 15% dyspersyjnego trójtlenku glinu. Rozpuszczalność trójtlenku glinu w aluminium w stanie stałym jest pomijalnie mała, zatem materiał ten ma znaczną wytrzymałość w podwyższonych temperaturach, co odróżnia go od stopów aluminium utwardzanych wydzieleniowo.

Rysunek 60 przedstawia operacje jednostkowe stosowane w produkcji kompozytów na osnowie ceramicznej umacnianych dyspersyjnie i cząstkami.



**Rysunek 60.** Schemat produkcji CMC (ceramic matrix composites)

Są to kompozyty o kruchej osnowie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, AlN, itp.) w których rozmieszczone są cząstki, również kruchej, drugiej fazy o wymiarach od nanometrów do kilku mikrometrów.



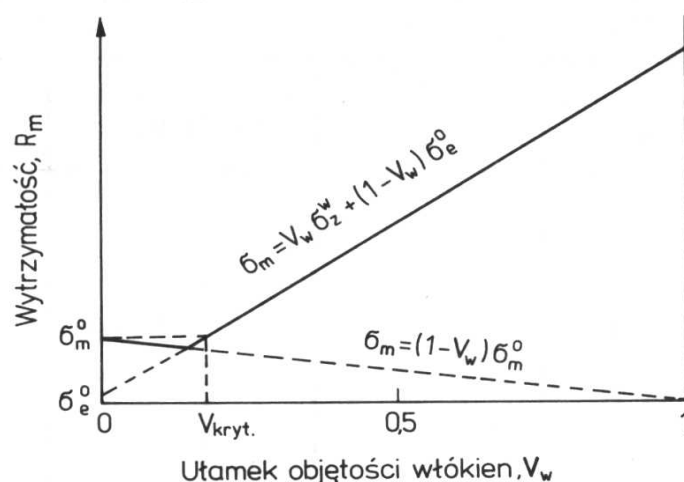
**Rysunek 61.** Schemat kompozytu CMC umacnianego cząstkami dyspersyjnymi

Na rysunku 61 przedstawiony jest schemat kompozytu ceramicznego CMC umacnianego cząstkami dyspersyjnymi. Cząstki te są rozmieszczone zarówno na granicach ziarn osnowy jak i w ich wnętrzu. Struktura taka pozwala na wzrost wytrzymałości i odporności na kruche pękanie w porównaniu z jedno-

fazowymi polikryształami. Przykładem praktycznym jest kompozyt na osnowie azotku krzemu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  umacniany dyspersyjnie węglikiem krzemu  $\text{SiC}$ . Przy zawartości węgla krzemu na poziomie 20%, uniemożliwia to aglomerację – łączenie się cząstek fazy umacniającej. Typowym przykładem jest także kompozyt ziarnisty o osnowie trójtlenku glinu umacniany dwutlenkiem cyrkonu  $\text{ZrO}_2$ . Zaletą tego kompozytu jest wysoka trwałość termiczna dwutlenku cyrkonu i możliwość produkcji za pomocą typowych technologii ceramicznych. Do wad należy zaliczyć dużą wrażliwość na wilgoć oraz wysoką, jak na materiał ceramiczny, gęstość. Kompozyt ten posiada bardzo wysoką odporność na kruche pękanie – jest to związane z przemianą martenzytyczną dwutlenkiem cyrkonu, która zachodzi pod wpływem naprężeń wywołanych przez przemieszczające się pęknięcia. W obszarze, w którym zaszła przemiana pojawiają się naprężenia ściskające hamujące dalsze przemieszczanie się pęknięcia. Obecnie prowadzone są szerokie prace nad zastosowaniem dwutlenku cyrkonu, także na osnowy kompozytów ceramicznych.

### 7.3. Kompozyty umacniane włóknami

Kompozyty umacniane włóknami dominują obecnie na rynku materiałów kompozytowych. Włókna stosowane do ich produkcji mogą być ciągłe lub nieciągłe, czyli krótkie lub cięte. Udział objętościowy włókien w kompozytach może dochodzić do 90%. W kompozytach tego typu obciążenia przenoszone są przez włókna. Zależność wytrzymałości na rozciąganie kompozytów umacnianych włóknami od udziału objętościowego włókien przedstawiono na rysunku 62.



**Rysunek 62.** Zależność wytrzymałości kompozytów od udziału objętościowego włókien

Wytrzymałość kompozytu umacnianego włóknami rośnie w miarę wzrostu udziału objętościowego włókien. Aby osiągnąć efekt umocnienia, udział objętościowy włókien musi przekroczyć tzw. objętość krytyczną  $V_{kryt.}$

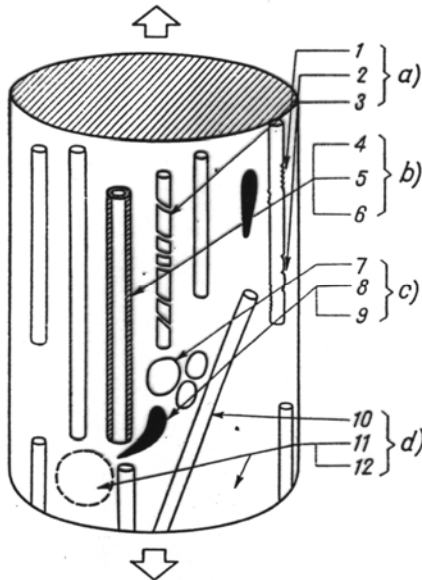
Włókna stosowane do produkcji kompozytów można podzielić na:

- włókna metalowe - molibdenowe, wolframowe, stalowe, berylowe i inne,
- włókna węglowe i grafitowe,
- włókna tlenkowe trójtlenek glinu, dwutlenek toru, dwutlenek cyrkonu i inne,
- włókna węglkowe – węgiel krzemu, węgiel tytanu, węgiel cyrkonu i inne,
- włókna szklane,
- włókna organiczne - kewlar,
- włókna mineralne.

Własności włókien zależą od:

- rodzaju materiału użytego do produkcji włókien,
- technologii wytwarzania włókien,
- długości i średnicy włókien,
- struktury i liczby defektów we włóknie.

Na rysunku 63 przedstawiono schematycznie czynniki wywierające wpływ na własności kompozytów, związane z wprowadzaniem w czasie produkcji włókien do osnowy:



- a) czynniki obniżające wytrzymałość włókien
  1. reakcja z osnową lub pokryciem włókna,
  2. uszkodzenie powierzchniowe w czasie wytwarzania kompozytu,
  3. pęknięcie włókna na odcinki krótsze od długości krytycznej,
- b) czynniki obniżające wytrzymałość umocnienia z osnową
  4. słabe związanie włókien z osnową,
  5. słabe związanie włókien z pokryciem,
  6. słabe związanie pokrycia włókien z osnową,
- c) czynniki obniżające wytrzymałość osnowy
  7. porowatość,
  8. obce wtrącenia,
  9. zanieczyszczenia segregujące ma granicach ziarn osnowy lub na powierzchni rozdziału włókno-osnowa,
- d) czynniki strukturalne
  10. niewłaściwa orientacja włókien,
  11. niski udział objętościowy włókien,
  12. niewłaściwe rozmieszczenie włókien.

**Rysunek 63.** Czynniki wpływające na wytrzymałość kompozytu

Długość włókna, powyżej której następuje wzmocnienie kompozytu nazywana jest długością krytyczną  $l_{kr}$ . Określa się ją w zależności o rodzaju osnowy – plastycznej (zależność 102) lub sprężystej (zależność 103).

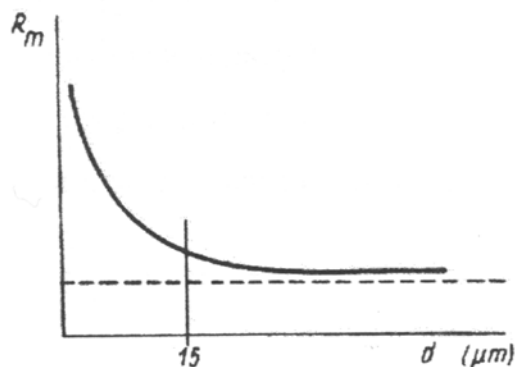
$$l_{kr} = \frac{R_m d_m}{2\tau_o} \quad (102)$$

$$l_{kr} = \frac{8,40 d_m}{\gamma} \quad (103)$$

gdzie:  $R_m$  – wytrzymałość osnowy,  $d_m$  – średnica włókien,  $\tau_o$  – wytrzymałość osnowy na ścinanie,  $\gamma$  – opisuje oddziaływanie sprężyste włókien z osnową

Długość włókien krótkich mieści się w przedziale  $l_{kr} < l < 10l_{kr}$ .

Włókna stosowane do wzmacniania kompozytów powinny mieć, zgodnie z rysunkiem 64, średnicę mniejszą od  $15\mu m$ . Wynika to z faktu, że większe średnice wpływają niekorzystnie na wytrzymałość włókien, gdyż zwiększa się prawdopodobieństwo wystąpienia na powierzchni włókien wad powierzchniowych czyli zarysowań i mikropęknięć.



**Rysunek 64.** Schemat zależności wytrzymałości włókien od ich średnicy

Wytrzymałość kompozytu umacnianego włóknami jest funkcją wytrzymałości i udziału objętościowego poszczególnych komponentów, czyli włókien i osnowy (104):

$$R_k = R_w V_w + R_o V_o \quad (104)$$

gdzie:  $R_k$ ,  $R_w$ ,  $R_o$  - wytrzymałość odpowiednio kompozytu, włókien, osnowy;  $V_w$ ,  $V_o$  - udział objętościowy włókien i osnowy

Dla otrzymania wyższych naprężeń we włóknie zbrojącym, tzn. dla lepszego, efektywnego wykorzystania włókna konieczne jest, aby jego moduł sprężystości  $E_w$  możliwie znacznie przewyższał moduł sprężystości osnowy  $E_o$ . Gdy włókno posiada niski, w stosunku do osnowy, moduł sprężystości oraz znaczne odkształcenia względne, wówczas jego możliwości umocnienia nie będą mogły być w pełni wykorzystane. Dla zapewnienia przejęcia przez włókna możliwie największej części obciążenia wymagany jest, oprócz wymienionych uprzednio cech, odpowiednio duży udział objętościowy włókien w kompozycji. Badania prowadzone dla kompozytów polimer – włókno szklane wykazały, że dla tej kompozycji optymalny udział włókien waha się w granicach od 50% do 60%. Powyżej tej zawartości w kompozytach tych następuje spadek wytrzymałości.

W kompozytach wzmacnianych włóknami można wyróżnić w procesie odkształcenia następujące etapy:

- włókna i osnowa odkształcają się sprężysto,
- włókna odkształcają się sprężysto, a osnowa zaczyna odkształcać się plastycznie,
- zarówno włókna, jak i osnowa odkształcają się plastycznie,
- włókna zrywają się, co prowadzi do zniszczenia kompozytu.

W pierwszym etapie moduł sprężystości wyraża się wzorem (105):

$$E_k = E_w V_w + E_o V_o \quad (105)$$

gdzie:  $E_k$ ,  $E_w$ ,  $E_o$  - moduł sprężystości odpowiednio kompozytu, włókien, osnowy,  $V_w$ ,  $V_o$  - udział objętościowy włókien i osnowy

W przypadku zastosowania w kompozytach włókien kruchych trzeci etap nie występuje.

Badania eksperymentalne wykazały, że na końcowy efekt umocnienia w postaci określonej granicy wytrzymałości oraz wydłużenia względnego wywiera także wpływ dobór komponentów pod względem ich własności plastycznych. Jeśli włókna mogą plastycznie odkształcać się w osnowie, to wydłużenie krytyczne kompozytu przy zerwaniu może przewyższać wartość wyznaczoną dla włókien znajdujących się poza osnową.

Rozważania te nie dotyczą jednak kompozytów umacnianych włóknami, których długość jest mniejsza od  $10l_{kr}$ . Naprężenia na końcach włókien o ograniczonej długości są mniejsze od maksymalnych naprężeń we włóknie ciągłym. Włókna nieciągłe, w przeciwieństwie do włókien ciągłych, mogą więc tylko częściowo przenosić naprężenia wynikające z granicy wytrzymałości włókna. Wytrzymałość kompozytów umacnianych włóknami nieciągłymi w sposób krytyczny zależy także od połączenia włókno-osnowa.

### 7.3.1. Rola osnowy w kompozytach umacnianych włóknami

W kompozytach umacnianych włóknami szczególną rolę odgrywa osnowa, która w pewnym stopniu wpływa na całkowitą wytrzymałość kompozytu. Jej najważniejszymi zadaniami są:

- umożliwienie formowania kompozytu,
- zabezpieczenie włókna przed mechanicznym uszkodzeniem,
- przekazywanie obciążeń na włókna,
- zapewnienie dobrej spójności z włóknami,
- nie powodować mechanicznego uszkodzenia włókien,
- w przypadku wytwarzania kompozytów z ciekłej osnowy, powinna zapewniać zwilżanie włókien.

Negatywne czynniki związane z osnową osłabiające kompozyt, to:

- porowatość,

- b) obce wtrącenia,
- c) zanieczyszczenia segregujące na granicy kontaktowej włókno – osnowa,
- d) reakcja osnowy z włóknami.

### 7.3.2. Zjawiska zachodzące na granicy kontaktowej włókno – osnowa

Jak wspomniano w powyższych rozważaniach własności użytkowe kompozytów, w tym głównie własności mechaniczne, w dużym stopniu zależą od zjawisk zachodzących na styku włókno – osnowa. Powierzchnia międzyfazowa jest obszarem o zauważalnie zmienionym składzie chemicznym. W tym obszarze tworzy się wiązanie między osnową i włóknami, przenoszące obciążenia między tymi elementami. Definicja ta obejmuje między innymi takie zjawiska jak rozpuszczanie, wytrącanie, rekrystalizację i wiązania tlenkowe. Z uwagi na możliwe reakcje chemiczne występujące pomiędzy włóknami i osnową, powierzchnie rozdziału faz dzieli się na trzy podstawowe klasy:

**Klasa I** – włókna i osnowa są wzajemnie nierozpuszczalne i niereaktywne, np. włókna W / osnowa Cu.

**Klasa II** – włókna i osnowa są wzajemnie niereaktywne, lecz rozpuszczalne. Na styku materiałów włókien i osnowy nie powstają nowe związki chemiczne, lecz materiał osnowy może wnikać w materiał włókien lub odwrotnie np. włókna W / osnowa Cu(Ni).

**Klasa III** – włókna i osnowa wzajemnie reagują ze sobą tworząc na granicy rozdziału faz nowy związek chemiczny np. włókna SiC / osnowa Al.

Oprócz wymienionych zasadniczych klas granic rozdziału faz często wyróżnia się specyficzną klasę pseudo I. Pojęcie to odnosi się do tych kompozytów, w których nie zachodzi reakcja na granicy rozdziału faz, mimo że jest termodynamicznie uzasadniona i powinna zachodzić ze względu na wzajemną reaktywność składników. Wiąże się to bardzo często z doborem metody wytwarzania i może być wynikiem tworzenia się warstwy ochronnej na powierzchni włókien lub osnowy. Dla przykładu w kompozytach włókno borowe – osnowa aluminiowa lub włókno węgla krzemu – osnowa aluminiowa, z uwagi na duże powinowactwo aluminium do tlenu, na materiale osnowy tworzy się warstewka trójtlenku glinu, zanim dojdzie do reakcji włókien z osnową.

Klasy II i III powierzchni międzyfazowej wprowadzają określoną strefę o skończonej grubości i zdefiniowanych w przybliżeniu własnościach. W klasie III powierzchni międzyfazowych konieczne jest uwzględnienie faktu istnienia dwóch powierzchni granicznych o swoistych własnościach. Zależnie od grubości, strefa reakcyjna może mieć różny wpływ na własności mechaniczne kompozytu i z tego względu wyróżnia się trzy podstawowe rozmiary warstw reakcyjnych:

1. Warstwy słabej reakcji – o grubości ok. 500 nm. Wielkości szczelin powstających w tych warstwach są zbyt małe, by mogły zapoczątkować pękanie włókien. Wytrzymałość kompozytu uzależniona jest w tym przypadku bardziej od wielkości defektów we włóknach, a mikrospełkanie w warstwach reakcyjnych nie ma większego znaczenia.
2. Warstwy średnio intensywnych reakcji – grubości ich są rzędu od 500 do 1000 nm. Defekty w warstwach reakcyjnych tego typu działają silniej na obniżenie wytrzymałości kompozytu niż defekty wewnętrzne włókien. Włókna mogą ulec zniszczeniu przy odkształceniach zależnych od grubości warstwy.
3. Warstwy intensywnych reakcji – o grubościach od 1000 do 2000 nm. Szkodliwość takich warstw objawia się tym, że pęknięcia powstające w warstwach doprowadzają do natychmiastowego niszczenia włókien. Tego typu warstwy reakcyjne eliminują kompozyt z praktycznego zastosowania i nie powinno się z zasady dopuszczać do ich tworzenia.

Znajomość sposobu wiązania włókien z osnową, przebiegu reakcji chemicznych w tym układzie oraz znajomość budowy i własności warstw reakcyjnych na powierzchni międzyfazowej, pozwalają na świadomą ingerencję we własności w trakcie projektowania oraz w procesach produkcji kompozytów. Ingerencja we własności kompozytu w czasie jego otrzymywania może polegać na celowym hamowaniu lub rozwijaniu reakcji występujących na powierzchni międzyfazowej, przez zastosowanie odpowiednich dodatków lub domieszek wprowadzonych do osnowy albo pokryć na włóknach. Uwzględniając bardzo liczą-



ne możliwe reakcje i procesy na granicach rozdziału faz, wyróżnia się w kompozytach następujące podstawowe typy wiązań<sup>1</sup> między włóknami i osnową:

1. wiązanie mechaniczne jest to wiązanie polegające na czysto mechanicznym zamykaniu włókien w osnowie, wiązanie to daje klasę I powierzchni międzyfazowej,
2. wiązanie wynikające z rozpuszczania lub zwilżania – osnowa zwilża - klasa I - lub rozpuszcza materiał włókien - klasa II, ale bez tworzenia związku chemicznego, występują w tym przypadku pewne siły oddziaływania atomowego,
3. wiązanie tlenkowe – charakterystyczne dla włókien tlenkowych lub innych rodzajów włókien z pokryciami lub warstwami tlenkowymi - klasa II,
4. wiązania reakcyjne – obejmują reakcje utworzenia związków chemicznych innych niż tlenki, co daje typową powierzchnię międzyfazową klasy III,
5. wiązania z reakcją wymiany – typowe dla układów, w których zachodzi co najmniej dwustopniowa reakcja chemiczna, np. oprócz tworzenia związku, atomy lub cząstki produktu reakcji wnikają w sieć osnowy,
6. wiązania mieszane – szczególny typ wiązań będący połączeniem dwóch lub więcej wymienionych wyżej typów reakcji.

### 7.3.3. Metody otrzymywania kompozytów umocnionych włóknami

Technologia wytwarzania kompozytów umocnionych włóknami powinna zapewnić:

- a) wymaganą orientację i rozmieszczenie włókien,
- b) wystarczająco silne połączenie włókien z osnową,
- c) zapobiegać obniżaniu wytrzymałości włókien,
- d) umożliwiać produkcję na skalę masową z możliwie najniższymi kosztami produkcji, czyli możliwie najniższą ceną gotowego wyrobu.

Stosowane obecnie metody wytwarzania kompozytów umacnianych włóknami można podzielić na dwie grupy: metody pośrednie i bezpośrednie. W metodzie pośredniej uzyskanie materiału kompozytowego w gotowej postaci wymaga szeregu oddzielnych operacji:

- a) wytwarzania włókien wzmacniających,
- b) przygotowania powierzchni włókien,
- c) właściwego ułożenia włókien,
- d) połączenia włókien z osnową.

Metody te dają szerokie możliwości kształtowania własności kompozytów poprzez dobór osnowy i rodzaju włókien.

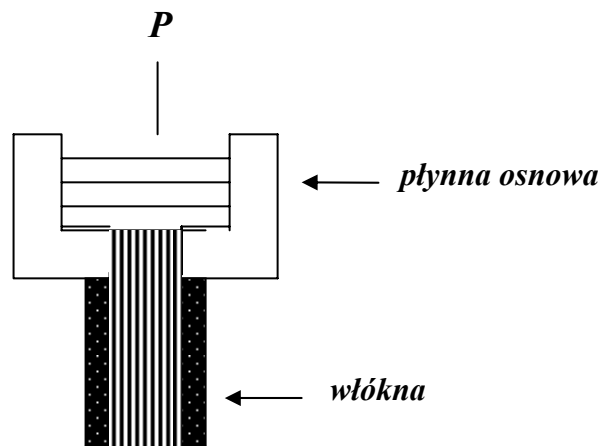
#### 7.3.3.1. Metody z ciekłą osnową

Wytwarzanie kompozytów metodami z ciekłą osnową polega na infiltracji ciekłych metali lub stopów metali do porowatych kształtek. Proces ten może przebiegać samorzutnie lub może być wymuszony poprzez zwiększenie ciśnienia infiltrującej cieczy. Infiltracja powinna być tak prowadzona, aby uzyskać najkorzystniejsze połączenie włókien z osnową oraz aby uniemożliwić zamykanie gazów w kapilarach kształtki przeznaczonej do infiltracji, czyli należy unikać porowatości w gotowych wyrobach.

Metody zalewania znalazły zastosowanie w kompozytach z osnową polimerową. Z uwagi na niskie temperatury procesu zalewania nie są potrzebne atmosfery ochronne. Schemat zalewania przedstawiono na rysunku 65.

---

<sup>1</sup> Określenie „wiązanie” nie oznacza wiązania w sensie chemicznym, lecz opisuje charakter złącza włókien z osnową.



**Rysunek 65.** Schemat zalewania kształtki wykonanej z włókien;  $P$  – ciśnienie.

### 7.3.3.2. Metody przeróbki plastycznej

Do podstawowych technologii tej grupy zalicza się walcowanie, wyciskanie, prasowanie i przeciąganie, a zatem metody stosowane od dawna w przeróbce plastycznej materiałów niekompozytowych. Kompozyty wymagają jednak specjalnego przygotowania materiału wyjściowego:

- włókna i folie (taśmy) układa się w pakiety lub zawija w rulon,
- włókna pokrywa się materiałem osnowy w ilościach przewidzianych w finalnym materiale kompozytowym.

Pokrycie włókien materiałem osnowy można uzyskać poprzez osadzanie z par metali, zanurzenie w ciekłym metalu, osadzanie elektrolityczne lub plazmowe nanoszenie. Tak przygotowane komponenty poddaje się prasowaniu lub walcowaniu, gdy chcemy uzyskać płytę lub wyciskaniu przy produkcji półfabrykatów profilowanych. Metodą walcowania można także uzyskać rury zbrojone zarówno włóknami ciągłymi, jak i krótkimi.

### 7.3.3.3. Metody metalurgii proszków

Metody metalurgii proszków można stosować zarówno w przypadku umocnienia kompozytów włóknami ciągłymi jak i krótkim. Produkcję z wykorzystaniem metalurgii proszków można podzielić na kilka sposobów:

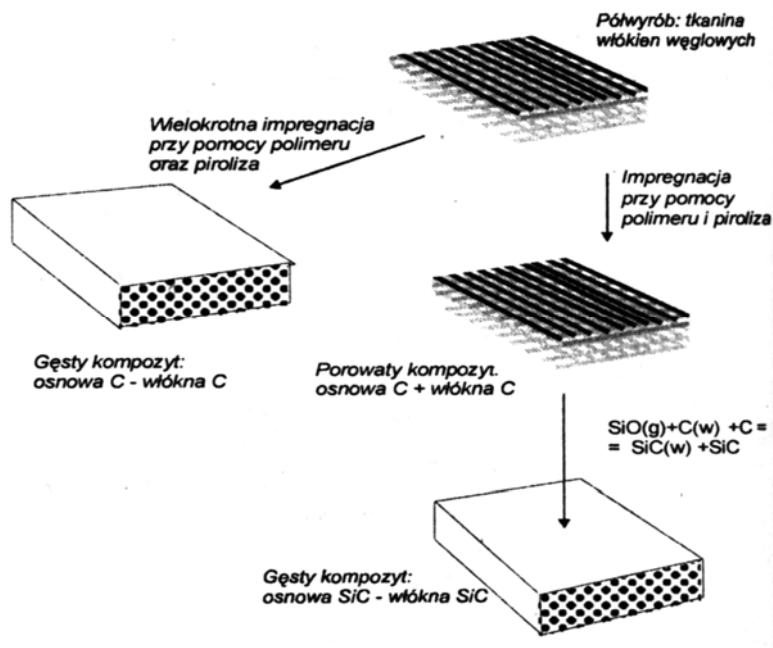
- prasowanie i spiekanie mieszaniny proszku osnowy z włóknami krótkimi np. wiskerami - udział objętościowy włókien od 15% do 30% - lub włóknami długimi - udział objętościowy włókien do 50%; materiał tak otrzymany jest półproduktem, który następnie poddawany jest przeróbce plastycznej, gdyż walcowanie umożliwia ukierunkowanie włókien,
- wyciskanie mieszanki proszków lub wyprasek – cząstki proszku wydłużają się tworząc włókna,
- metody odlewania gęstwy stanowiącej zawiesinę proszku w cieczy
  - zalewanie gęstwy z proszku (materiał osnowy) i włókien do formy, suszenie i spiekanie,
  - wytwarzanie gęstwy samego proszku (materiał osnowy), którą zalewa się kształtkę wykonaną z włókien, suszenie i spiekanie.

Wiele stosowanych obecnie metod wytwarzania kompozytów umacnianych włóknami stanowi połączenie wyżej wymienionych metod.

## 7.3.4. Przykładowe techniki wytwarzania kompozytów umacnianych włóknami stosowane obecnie w przemyśle

### 7.3.4.1. Kompozyt węgiel – węgiel

Jest to kompozyt, w którym zarówno osnowa jak i włókno jest materiałem ceramicznym, odznaczający się mniejszą kruchością niż typowa ceramika. Metodę uzyskiwania takiego kompozytu jest przedstawiona po lewej stronie schematu na rysunku 66.

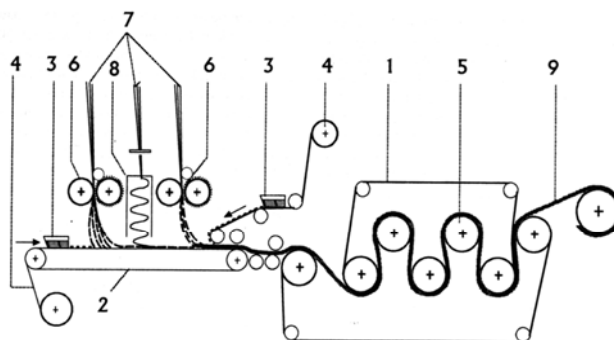


**Rysunek 66.** Przykładowe metody otrzymywania ceramicznych kompozytów umocnionych włóknami: kompozyt węgiel – węgiel (lewy schemat) i SiC – SiC (prawy schemat)

Infiltracja cieczy w przedstawionych na rysunkach 9 schematach, jest często zastępowana przez proces infiltracji z fazy gazowej CVI (chemical vapour infiltration). Kompozyty te znajdują zastosowanie w przemyśle lotniczym i medycznym jako implanty.

#### 7.3.4.2. Poliestrowe tłoczywa warstwowe SMC (sheet moulding compounds)

Są to kompozyty stanowiące znaczący procent produkcji polimerowych materiałów kompozytowych i wykazują stosunkowo dużą tendencję wzrostową produkcji i zastosowań. W skład tych tłoczyw wchodzi włókna szklane - do 35%, nienasycone żywice poliestrowe różnych typów - od 30% do 35%, wypełniacze proszkowe nieorganiczne, np. węglan wapnia, utwardzacze nadtlenkowe, zagęszczacze chemiczne, np. tlenek magnezu, i środki modyfikujące, takiej jak pigmenty, inhibitory, środki poślizgowe - grafit lub teflon, czy też dodatki elektroprowadzące. Wszystkie dodatki wprowadzane są do tłoczywa w różnych proporcjach w zależności od przewidywanego zastosowania. Tłoczywa te wytwarzane są w procesie ciągłym, przedstawionym na rysunku 67:



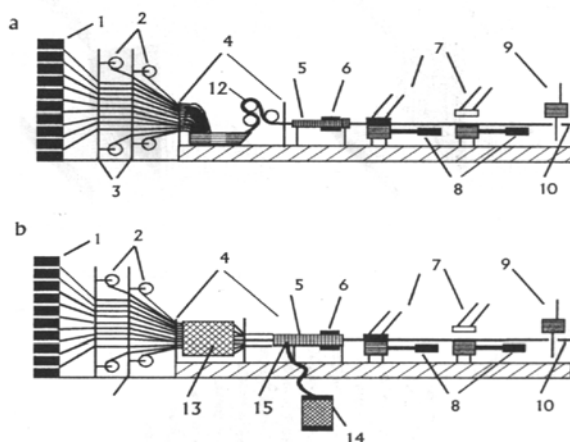
**Rysunek 67.** Schemat urządzenia do wytwarzania tłoczyw SMC, 1 - giętkie taśmy ściskające pakiet SMC o obiegu zamkniętym, 2 – taśma elastyczna podkładowa, 3 - rakle do nakładania masy impregnującej, 4 - folie polietylenowe, 5 - stalowe walce impregnacyjne ułożone meandrycznie, 6 - krajalnice rovingu<sup>2</sup>, 7 - rury prowadzące roving z nadmuchiwanym powietrzem, 8 - pasma rovingu ciągłego, 9 - pakiet wytworzonego SMC nawijanego na wał odbiorczy.

<sup>2</sup> Roving – pasmo elementarnych włókien szklanych ciągłych, łączonych bez skrętu i pokrytych preparacją chemicznie czynną.

Urządzenie to pozwala na produkcję tłoczyw SMC o różnej strukturze włókien, a więc o różnych właściwościach wytrzymałościowych i przetwórczych. Wykorzystywane są one jako półprodukt do wytwarzania elementów karoserii samochodowych, takich jak zderzaki, dachy, pokrywy silników. Formowanie gotowych wyrobów odbywa się w prasach hydraulicznych, w formach stalowych w temperaturze od 130°C do 160°C i pod ciśnieniem od 5 MPa do 10 MPa.

#### 7.3.4.3. Formowanie profili

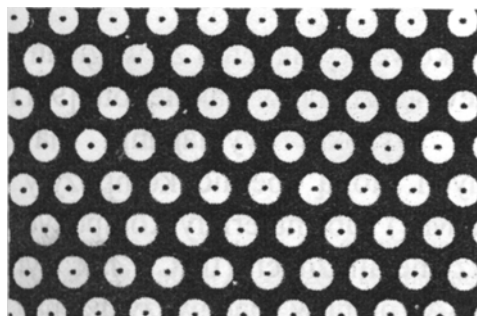
Ogólnie proces ten polega na impregnacji ciekłą żywicą ciągłych pasm włókien, np. szklanych lub węglowych, przeciągnięciu ich przez ustniki formujące, przez zespół grzejny o określonym profilu temperaturowym dla utwardzenia, a dalej pocięciu produktu na odpowiednie odcinki. Metoda ta stanowi ciągły proces wytwarzania materiałów kompozytowych z dużą wydajnością, przy stosunkowo niskich kosztach, bez odpadów i przy dużej automatyzacji. Formowanie tym sposobem znalazło bardzo szerokie zastosowanie do produkcji wędek, prętów elektroizolacyjnych, ram okiennych, rur o różnych przekrojach, posiadających w swojej strukturze nie tylko włókna wzdłużne. Schemat formowania profili zanieieszczono na rysunku 68.



**Rysunek 68.** Schematy urządzeń do wytwarzania profili: a) urządzenie typowe z wanną impregnacyjną do pasm włókien, b) urządzenie z wprowadzeniem tkanin oraz segmentami impregnacji pod ciśnieniem, 1 - nawoje rovingu, 2 - zwoje tkanin, 3 - prowadnice formujące, 4 - prowadnice, 5 - narzędzie formujące profil, 6 - urządzenie grzewcze, 7 - odciąg profilu, 8 - suwaki hydrauliczne, 9 - przesuwana piła tnąca, 10 - gotowy profil ciągniony, 11 - wanna impregnacyjna, 12 - wałki napinające, 13 - podgrzewacz wstępny, 14 - naczynie ciśnieniowe z żywicą, 15 - wtlaczanie ciekłego polimeru (żywicy).

#### 7.3.4.4. Kompozyty metalowe stosowane w lotnictwie

Firma 3M produkuje kompozyty na osnowie stopu TiAl6V4 umacniane włóknem ciągłym SiC. Do nanoszenia tytanu bądź stopu TiAl6V4 na włókna SiC producent stosuje naparowywanie próżniowe, zwłaszcza naparowywanie wiązką elektronów. Pozwala to uzyskać równomierne rozmieszczenie włókien w osnowie – rysunek 69.



**Rysunek 69.** Struktura kompozytu włókna SiC / osnowa TiAl6V4.

W środku włókien SiC widoczne są włókienka wolframowe co wynika z technologii wytwarzania tych włókien. Tak wytwarzane kompozyty znalazły już zastosowanie w produkcji części podwozia i turbin silnika nowej generacji do samolotów myśliwskich *F-22 Raptor* oraz samolotach produkowanych