

Aleksy Patejuk<sup>1</sup>

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok

Michał Gabrylewski<sup>2</sup>

COBRABID-BBC sp. z o.o., ul. Łucka 13, 00-842 Warszawa

## WPŁYW PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH WYTWARZANIA NA JAKOŚĆ MATERIAŁU KOMPOZYTOWEGO NA OSNOWIE ALUMINIUM ZBROJONEGO WŁÓKNAMI WĘGLOWYMI

Przedstawiono wyniki badań materiałów kompozytowych z osnową aluminiową zbrojonych ciągłymi włóknami węglowymi. Zaprezentowano autorski dwuetapowy sposób wytwarzania tych materiałów kompozytowych. Stwierdzono, że stop CuSn10Ti17 spełnia oczekiwania stawiane cieczy infiltracyjnej w stosunku do włókien węglowych. Ustalono, że proces infiltracji powinno się przeprowadzać w temperaturze około 1000°C w czasie około 1 do 2 minut. W wyniku procesu infiltracji na powierzchni włókien węglowych tworzy się strefa przejściowa złożona głównie z TiC. Wytrzymałość materiałów kompozytowych wzrasta wraz ze zwiększeniem udziału objętościowego włókien (rys. 3). Zamiana osnowy przejściowej (stop CuSn10Ti17) na finalną aluminiową powinna przebiegać w temperaturze około 1000°C. Natomiast najkorzystniejszy czas formowania wynosi około 4 minut (rys. 4). Zbyt krótki czas formowania (około 2 minut) powoduje niecałkowite wypłukanie osnowy przejściowej z przestrzeni między włóknami węglowymi. Potwierdzają to wyniki badań mikroanalizy składu chemicznego granicy rozdziału fazowego (rys. 5). Natomiast zwiększenie czasu formowania do około 6 minut prowadzi do nasilenia procesów ubytku grubości włókien węglowych w wyniku ich rozpuszczania w ciekłym aluminium.

**Słowa kluczowe:** materiał kompozytowy, osnowa przejściowa-stop SnCu10Ti17, osnowa finalna-aluminium, zbrojenie-włókna węglowe, wytrzymałość na rozciąganie

## THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF MANUFACTURE ON QUALITY OF COMPOSITE MATERIAL WITH ALUMINIUM MATRIX REINFORCEMENT BY CARBON FIBRES

The results of researches of metal-matrix composites with aluminium matrix reinforced with carbon fibers has been presented. Two-stage method of manufacturing of those metal-matrix composites by free saturation of carbon fibers bundle has been discovered and presented by authors. It has been considered, that CuSn10Ti17 alloy complied with requirements of infiltration liquid used for saturation of porous structure of carbon fibers. It has been ascertained, that process of infiltration should be done in temperature about 1000°C and in range of time 1+2 minutes. As a result of infiltration process has been made an intermediation layer. This layer is made of TiC, generally tensile strength of MMC is growing up together with increasing of fibers volume fraction (Fig. 4). Exchange of intermediation matrix (CuSn10Ti17 alloy) into a final, aluminum matrix should be done in temperature about 1000°C. Optimum time of forming is about 4 minutes. When this time is too short (about 2 minutes) intermediation matrix is flushed out from the space between carbon fibers what was confirmed by the results of linear chemical microanalysis of interface (Fig. 5). Increase of forming time to circa about 6 minutes makes a contribution to decrease of carbon fibers thickness.

**Key words:** composite material, intermediate matrix-alloy SnCu10Ti17, final matrix-aluminum, reinforcement-carbon fibres, tensile strenght

### WSTĘP

Najpopularniejszym sposobem otrzymywania materiałów kompozytowych zbrojonych ciągłymi włóknami węglowymi jest metoda oparta na procesie infiltracji ciekłym metalem preform i układów z włókien. W następnym etapie przeprowadza się dyfuzyjne spajanie preform. Procesy te są zazwyczaj wielostopniowe i trudne do zautomatyzowania. Dodatkowo rozmiar i kształt komponentów ograniczają zastosowanie standardowej obróbki, w zasadzie wykluczając metody obróbki ma-

szy- nowej. Tym samym koszty produkcji tych materiałów są bardzo wysokie. Jednakże, w niektórych przypadkach, gdy uzyskanie najwyższych właściwości materiału kompozytowego jest niezbędne, np. w przemyśle zbrojeniowym, lotniczym czy kosmicznym, problem kosztów staje się mniej ważny. Dlatego też pomimo wysokich kosztów ich wytwarzania prowadzi się nadal prace badawcze, które koncentrują się na podwyższeniu właściwości materiałów kompozytowych z osnową

<sup>1,2</sup> dr inż.

aluminiową zbrojonych włóknami. Do wzmocnienia tych ma-

teriałów kompozytowych stosowane są różne włókna ciągle, takie jak: stalowe, tytanowe, berylowe, wolframowe, molibdenowe, węglowe (grafitowe), szklane, borowe, korundowe, węgla krzemu oraz organiczne typu Kevlar [1-4].

Należy zauważyć, że gęstość WW jest jedną z najniższych. Umożliwia to uzyskanie również małej gęstości (masy) finalnego tworzywa. Dodatkowo zwraca się uwagę zarówno w badaniach, jak i technologiach otrzymywania nowoczesnych MK, na podwyższenie zgodności współczynnika rozszerzalności cieplnej materiału zbrojenia i osnowy [5, 6].

## MATERIAŁ DO BADAŃ I SPOSÓB ICH PRZEPROWADZENIA

Do wytwarzania finalnego materiału kompozytowego typu Al-WW jako materiału zbrojącego użyto włókien węglowych produkcji japońskiej - firmy Tenax-J o nazwie handlowej HMS 5236. Ilość pojedynczych WW we wiązce wynosiła około 6000 sztuk.

Wcześniejsze badania [7-10] wykazały, że obiecujące wyniki infiltracji WW uzyskuje się w przypadku zastosowania specjalnego stopu nawilżającego Cu-Sn10Ti17. Temperatura topnienia tego stopu podawana przez producenta wynosi około 914°C. Natomiast jako osno-

wę finalną wytwarzanego MK zastosowano aluminium o czystości określonej stosunkiem procentowym jako 99,9999% oraz właściwościach  $R_m = 84$  MPa,  $E = 0,07$  MPa,  $\rho = 2,7$  g/cm<sup>3</sup>,  $T_{top} = 660$ °C.

Z uwagi na specyficzne właściwości WW (grubość rzędu 6  $\mu$ m) opracowano specjalną metodykę realizacji procesu ich infiltracji ciekłym stopem. Zbudowane stanowisko pozwala na ciągle prowadzenie procesu w atmosferze czystego argonu. Układ ciągnący umożliwia płynną regulację prędkości przesuwu włókien w zakresie od 50 do 450 mm/min, a więc i sterowanie czasem ich nawilżania.

Wytworzono próbki materiału kompozytowego różniące się współczynnikiem upakowania (udziału objętościowego)  $k$  - tabela 1.

TABELA 1. Próbki MK (CuSn10Ti17-WW) uzyskane w procesie infiltracji  
TABLE 1. MMC samples (CuSn10Ti17-WW) received in infiltration process

Oznaczenie próbek	Temperatura infiltracji °C	Współczynnik wypełnienia $k$	Czas infiltracji $s$
1a	960	0,15	60 ( $V = 7,2$ cm/min)
1b	960	0,20	60 ( $V = 7,2$ cm/min)
2b	1000	0,20	90 ( $V = 4,4$ cm/min)

2c	1000	0,24	90 ( $V = 4,4$ cm/min)
3c	1040	0,24	120 ( $V = 3,6$ cm/min)

Do wytwarzania materiałów kompozytowych z osnową Al używano 200 mm odcinków drutu kompozytowego z osnową ze stopu CuSn10Ti17. Po wstępnej analizie prób procesu formowania przyjęto, że czas formowania będzie wynosił odpowiednio: 2, 4 i 6 minut.

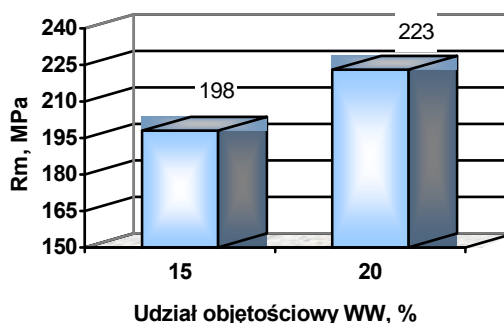
## WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Na jakość połączenia osnowy z włóknami mają wpływ między innymi czynniki technologiczne procesu infiltracji, takie jak: prędkość przesuwu wiązki WW w stopie (a więc czas infiltracji), udział objętościowy WW oraz temperatura i czas formowania.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników należy wnioskować, że nieznaczny spadek wytrzymałości materiału kompozytowego wytwarzanych z wyższą prędkością przesuwu wiązki włókien węglowych przez płynny stop (czas infiltracji około 60 s) jest prawdopodobnie wywołany niecałkowitym nasyceniem włókien węglowych kapielą nawilżającą. Niecałkowite i niepełne nasycenie włókien węglowych powoduje występowanie w materiale kompozytowym luźnych włókien węglowych, na których nie wytworzyła się warstwa pośrednia, złożona głównie z TiC, bądź wytworzyła się strefa przejściowa o znacznej kruchości i niskiej wytrzymałości, pogarszającej w efekcie wytrzymałość końcową produktu finalnego. Zastosowanie z kolei wolnego przesuwu włókien węglowych (a więc długiego czasu infiltracji) w wysokich temperaturach (1000°C i powyżej) również niekorzystnie wpływa na właściwości mechaniczne kompozytu, ponieważ infiltracja przebiega wówczas na drodze rozpuszczania włókien węglowych.

Z analizy wyników badań dotyczących wpływu udziału objętościowego włókien węglowych na wytrzymałość na rozciąganie materiału kompozytowego (rys. 1) wynika, że dla stałej prędkości przesuwu włókien wę-

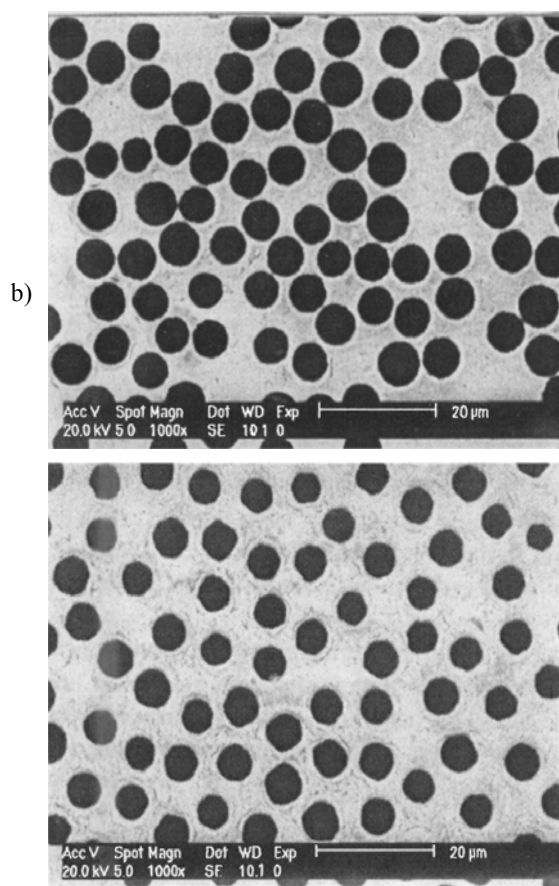
glowych (czyli tego samego czasu infiltracji) i różnych ich udziałów objętościowych zbrojenia w kompozycie wzrasta wytrzymałość na rozciąganie tego materiału kompozytowego.



Rys. 1. Zależność wytrzymałości na rozciąganie materiału kompozytowego od udziału objętościowego włókien węglowych ( $T = 960^{\circ}\text{C}$ ,  $V = 7,2 \text{ cm/min}$ )

Fig. 1. Dependence between MMC tensile strength and volume fraction of carbon fibers ( $T = 960^{\circ}\text{C}$ ,  $V = 7.2 \text{ cm/min}$ )

Analizując mikrostruktury uzyskanych próbek materiału kompozytowego z osnową CuSn10Ti17-WW (rys. 2a), obserwuje się zjawisko występowania wokół pojedynczych włókien węglowych strefy o wyraźnie innej strukturze niż materiał osnowy. Grubość tej strefy przejściowej (nazwanej umownie otoczką włókien węglowych), w zależności od parametrów technologicznych procesu, waha się w stosunkowo szerokich granicach - od około 0,6 do 1,1  $\mu\text{m}$ .



Rys. 2. Mikrostruktura materiału kompozytowego o współczynniku wypełnienia  $k = 0,2$ : a) CuSn10Ti17-włókna węglowe, b) Al-włókna węglowe po formowaniu w temperaturze  $1000^{\circ}\text{C}$  w czasie 4 minut

Fig. 2. Microstructure of MMC for filling factor  $k = 0.2$ : a) CuSn10Ti17-carbon fibers, b) Al-carbon fibers after forming at  $1000^{\circ}\text{C}$  within 4 minutes

Dane literaturowe [8-11] wskazują, że grubość strefy przejściowej zależy od temperatury kąpieli nasycającej. Okazuje się, że im jest ona wyższa, tym dłuższy jest czas potrzebny do schłodzenia nasyconej wiązki do temperatury poniżej likwidusu, a tym samym wydłuża się czas wykrywania się fazy TiC, której zarodkowanie odbywa się bezpośrednio na powierzchni włókien węglowych. Pociąga to z kolei wzrost grubości tej-

że strefy przejściowej. Wzrost grubości otoczki wokół włókien węglowych powoduje jednocześnie zmniejszanie się średnicy samych włókien węglowych.

Przeprowadzona analiza składu chemicznego otoczki WW potwierdziła znaczną koncentrację Ti (powyżej 30% at.) oraz C (również powyżej 30% at.) w tej strefie. Dowodzi to, że w tej strefie występuje głównie faza TiC oraz częściowo inne fazy międzymetaliczne wynikające z układu równowagi pomiędzy Cu-Sn-Ti. Przeprowadzone pomiary składu chemicznego osnowy wytworzonego materiału kompozytowego potwierdziły, że jest to stop na osnowie miedzi o składzie: około 90% at. Cu, około 5% at. Ti i około 5% at. Sn.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że istnieje związek pomiędzy temperaturą infiltracji a grubością strefy przejściowej na granicy rozdziału włókno węglowe-osnowa. Dla niższej temperatury, tj.  $960^{\circ}\text{C}$ , grubość tej strefy kształtowała się na poziomie  $0,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$ . Z kolei dla temperatury nasycania  $1040^{\circ}\text{C}$  odnotowa-

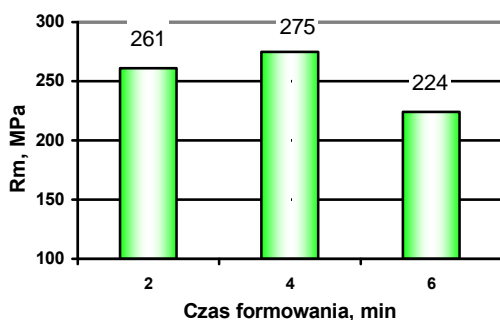
no wzrost grubości strefy przejściowej do  $0,9 \pm 1,1 \mu\text{m}$ . Stwierdzono ponadto, że liczba włókien węglowych nie wpływa zasadniczo na grubość otoczki. Chociaż z drugiej strony logiczne wydaje się to, że zbyt duża ich liczba może jednak utrudniać proces infiltracji, a tym samym skracać realny czas kontaktu włókien węglowych z ciekłym stopem, a nawet w granicznych przypadkach prowadzić do niepełnego nasycenia wiązki włókien na wskroś.

Warto przy tym nadmienić, że w warunkach prowadzenia procesu cyna i węgiel ze sobą nie reagują [9, 12]. Zjawisko to tłumaczy się zachodzeniem reakcji jedynie pomiędzy C i Ti, której wynikiem jest tworzenie się na granicy rozdziału warstwy TiC. Innymi składnikami strukturalnymi tej fazy mogą być międzymetaliczne fazy typu:  $\text{Ti}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Sn}_3$  i  $\text{Ti}_6\text{Sn}_5$ . Zarówno węgiel tytanu, jak i fazy międzymetaliczne Sn oraz Ti cechują się wysoką stabilnością w temperaturach co najmniej do  $1500^{\circ}\text{C}$ , zatem tworząca się strefa przejściowa na granicy rozdziału włókien węglowych-osnowa powinna skutecznie spełniać rolę warstwy barierowej zabezpieczającej przed bezpośrednim kontaktem Al i C w drugim etapie procesu otrzymywania materiału kompozytowego typu Al-WW.

Istotą drugiego etapu wytwarzania kompozytu na bazie aluminium zbrojonego włóknami węglowymi jest usunięcie z przestrzeni między elementarnymi włóknami stopu CuSn10Ti17 i zastąpienie go materiałem osnowy finalnej. Ponieważ Al i Sn w stanie ciekłym cechują się całkowitą rozpuszczalnością, natomiast Cu przy nadmiarze aluminium (do 33% at. Cu) również tworzy niskotopliwe fazy  $\alpha$  i  $\nu$ , to rozpuszczenie osnowy przejściowej ciekłym aluminium o temperaturze około  $1000^{\circ}\text{C}$  jest tylko kwestią czasu formowania materiału kompozytowego. Rozpuszczone miedź i cyna pozostają niestety w składzie osnowy finalnej na bazie Al, jednak

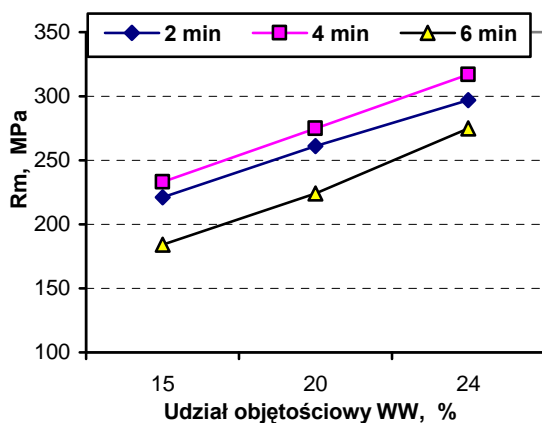
przy stosunkowo dużej objętości tej osnowy jej stopień zanieczyszczenia miedzią i cyną jest mały i nie powinien w istotny sposób wpływać na jakość wytworzonego materiału kompozytowego.

Z przeprowadzonych badań wynika, że najkorzystniejszy czas zamiany osnowy przejściowej na aluminiową wynosi około 4 minuty (w temperaturze 1000°C) - rysunek 3. Natomiast w przypadku gdy czas procesu wymiany osnowy trwa krócej - np. około 2 minut, wówczas nie dochodzi do jej pełnej zamiany. Zamianie ulega jedynie zewnętrzna część osnowy, natomiast wewnątrz pozostaje rdzeń ze stopem nasycającym Cu-Sn10Ti17. Również przetrzymywanie WW w ciekłym aluminium o temperaturze 1000°C, w czasie dłuższym, np. przez około 6 minut, również zauważalnie obniża wytrzymałość finalnego materiału kompozytowego. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest to, że otoczki włókien węglowych ulegają znacznemu rozpuszczeniu i dochodzi do bezpośredniego kontaktu C i Al z możliwością zachodzenia reakcji, w wyniku której powstaje  $Al_4C_3$ . Wynikiem tego jest zmniejszenie się średnicy WW i przyjmowanie przez nie nieregularnych kształtów, a kruchość  $Al_4C_3$  obniża wytrzymałość materiału kompozytowego na rozciąganie.



Rys. 3. Zależność wytrzymałości na rozciąganie materiału kompozytowego Al-włókna węglowe od czasu jego formowania ( $k = 0,20$ ,  $T = 1000^\circ\text{C}$ )

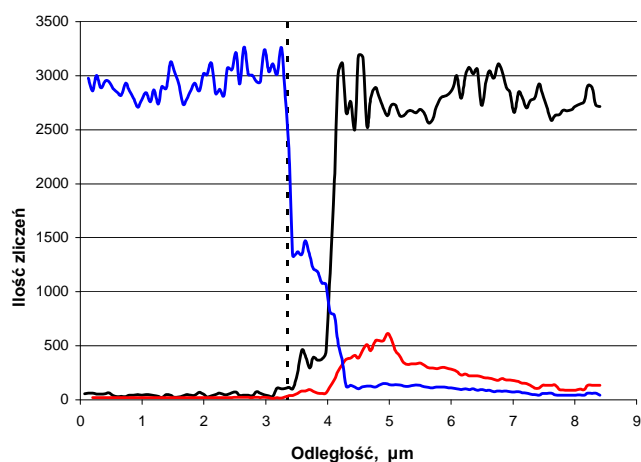
Fig. 3. Dependence between MMC Al-carbon fibers tensile strength and time of forming ( $k = 0.20$ ,  $T = 1000^\circ\text{C}$ )



Rys. 4. Zależność wytrzymałości na rozciąganie materiału kompozytowego Al-włókna węglowe od udziału objętościowego włókien węglowych dla czasu formowania 2, 4 i 6 min,  $T_f = 1000^\circ\text{C}$

Fig. 4. Dependence between MMC type Al-carbon fibers tensile strength and volume fraction for forming within 2, 4, 6 min,  $T_f = 1000^\circ\text{C}$

Wytrzymałość na rozciąganie MK rośnie w miarę zwiększania udziału objętościowego zbrojących w w (rys. 4). Dla krótkich czasów formowania stwierdzono, że osnowa przejściowa nie została całkowicie zamieniona na finalną, aluminiową (rys. 5). Najprawdopodobniej jest to spowodowane tym, że dla tego czasu określonym udziale zbrojenia, pogarsza się dostęp ciekłego aluminium do głębiej zalegających obszarów osnowy przejściowej. Postawiona teza jednak wymaga przeprowadzenia dodatkowych eksperymentalnych badań potwierdzających.



Rys. 5. Mikroanaliza liniowa składu chemicznego na granicy rozdziału faz włókna węglowe-osnowa Al

Fig. 5. Results of linear chemical microanalysis on interface carbon fibers-Al matrix

Analiza mikrofotografii otrzymanego MK (Al-WW) wskazuje, że w drugim etapie wytwarzania materiału kompozytowego we wszystkich próbkach została zachowana barierowa warstwa pośrednia na granicy rozdziału włókno-osnowa, powstała w pierwszym etapie procesu. Stwierdzono, że wypłukiwanie osnowy przejściowej w czasie 2 minut nie powoduje całkowitej jej zamiany (rys. 5). Wewnątrz drutu materiału kompozytowego znajduje się rdzeń „starej” osnowy, tj. CuSn10Ti17, „zatopiony” w osnowie aluminiowej. Najkorzystniejsze wyniki zamiany osnowy uzyskano dla próbek, dla których czas zamiany wynosił 4 minuty. W próbkach tych dobrze widać obecność stref przejściowych, choć ich granice uległy lekkemu „rozplynięciu”.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zamiana osnowy podczas wytwarzania materiału kompozytowego typu Al-WW zachodzi bez większych zakłóceń. Zrozumiały wydaje się fakt, że wymianie towarzyszą reakcje na granicy WW-osnowa, w wyniku czego strefa przejściowa z pierwszego etapu pro-

cesu traci swój regularny kształt, a przede wszystkim grubość. Z przeprowadzonych badań wykonanych próbek materiału kompozytowego, dla czasu formowania 6 minut, wynika, że przetrzymywanie kompozytu CuSn10Ti17-WW w temperaturze ok. 1000°C przez dłuższy czas powoduje degradację włókien węglowych. Rezultatem tego jest zmniejszanie się średnicy włókien węglowych do około  $5,0 \div 5,5 \mu\text{m}$  oraz dodatkowo zaobserwowano częściowe niszczenie strefy pośredniej. O ile próbki po pierwszym etapie miały strefy przejściowe (otoczki) o grubości  $0,6 \div 1,1 \mu\text{m}$ , to po zamianie osnowy ich grubość zmalała do  $0,5 \div 0,8 \mu\text{m}$ .

Analiza składu chemicznego w strefie przejściowej próbek potwierdziła dużą koncentrację Ti oraz C. Ponadto stwierdzono tam obecność nieznacznej ilości Al i Sn. Grubość strefy przejściowej po formowaniu ostatecznym nieco się zmniejszyła w porównaniu z grubością tych stref po infiltracji. Ubytek grubości oszacowano na około  $15 \div 20\%$ .

## WNIOSKI

1. Zastosowanie jako wstępnej kąpieli nasycającej stopu CuSn10Ti17 powoduje wytworzenie wokół włókien węglowych strefy przejściowej. W skład tej strefy wchodzi głównie węgiel tytanu. Natomiast inne składniki tej strefy to związki międzymetaliczne cyny i tytanu:  $\text{Ti}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Sn}_3$ ,  $\text{Ti}_6\text{Sn}_5$ .
2. Wraz ze wzrostem temperatury procesu nasycania rośnie grubość strefy barierowej powstającej wokół pojedynczych włókien.
3. Zamiana osnowy CuSn10Ti17 na osnowę aluminiową w temperaturze około 1000°C powoduje zmniejszenie grubości strefy barierowej o około  $15 \div 20\%$ .
4. Najwyższą wartość wytrzymałości na rozciąganie  $R_m = 315 \text{ MPa}$  uzyskano dla próbek materiału kompozytowego aluminium-włókno węglowe formowanego w czasie 2 minut. Stanowi to około 37% wartości teoretycznej, wyznaczonej na podstawie prawa mieszanin.

*Pracę wykonano w ramach realizacji projektu statutowego Nr S/WM/5/03, (2003-2005) - finansowanego ze środków Komitetu Badań Naukowych.*

## LITERATURA

- [1] Ślęziona J., Podstawy technologii kompozytów, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- [2] Ciszewski B., Przetakiewicz W., Nowoczesne materiały w technice, Wydawnictwo Bellona, Warszawa 1993.
- [3] Jackowski J., Szweyca M., Tomaszewski T., Wpływ włókna węglowego na zarodkowanie faz stopu AlSi11 jako osnowy kompozytu, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 10, 143-146.
- [4] Suchy J., Kompozyty odlewane, CIATF, Wrocław 1995.
- [5] Sobczak J., Wojciechowski S., Współczesne tendencje praktycznego zastosowania kompozytów metalowych, *Kompozyty (Composites)* 2002, 2, 3, 24-37.
- [6] Hyla I., Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych, PWN, Warszawa 1978.
- [7] Gabrylewski M., Dwuetapowy proces wytwarzania kompozytów typu Al-włókno węglowe, I Seminarium Naukowe, Katowice 1996, 5-12.
- [8] Gabrylewski M., Sprawozdanie z realizacji projektu badań - czego nr 3 P 40700606: Badanie zjawisk i procesów związanych z technologią otrzymywania kompozytów z osnową na bazie aluminium zbrojona włóknami węglowymi, WAT, Warszawa 1997.
- [9] Patejuk A., Wpływ parametrów technologicznych na właściwości kompozytu typu Al-WW, III Seminarium „Kompozyty 98”, Warszawa 1998, 124-132.
- [10] Patejuk A., Gabrylewski M., Wpływ warunków infiltracji na właściwości kompozytu typu Al-WW, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna - przyjęty do druku.
- [11] Łosik I., Zarański Z., Otrzymywanie warstwy technologicznej z SiC na powierzchni WW, Krajowa Konferencja, Dobór i Eksploatacja Materiałów Inżynierskich, Jurata 1997, 559-564.
- [12] Pr. zbiorowa: Диаграммы состояния металлических систем, XXVII, Москва 1983.

Recenzent  
Stefan Szczepanik