https://doi.org/10.62753/ctp.2002.15.5.5

Ignacy Łosik [1], Zbigniew Zarański[2], Zbigniew Bojar[3]
Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

BADANIA GRANICY ROZDZIAŁU W KOMPOZYTACH METALICZNYCH ZBROJONYCH WŁÓKNAMI WĘGLOWYMI

W pracy opisano wyniki prób technologicznych otrzymywania kompozytów metalicznych o osnowie na bazie aluminium, zbrojonych ciągłym włóknem węglowym. Celem prowadzonych prób było otrzymanie drutu kompozytowego (w układzie zwilżającym), w efekcie przeciągania rowingu składającego się z kilku tysięcy elementarnych włókien węglowych przez ciekłe stopy z układu Al-Si, w warunkach zapewniających pełną infiltrację wiązki. Dobór parametrów technologii otrzymywania drutu kompozytowego prowadzono, zmieniając temperaturę i czas procesu infiltracji (poprzez zmianę prędkości przeciągania rowingu przez ciekłą osnowę), a także stan warstwy powierzchniowej włókien elementarnych w rowingu (włókna w stanie od producenta po dodatkowym wygrzewaniu - określane jako „surowe", włókna modyfikowane wstępnie - przed procesem zasadniczej infiltracji oraz włókna modyfikowane *in situ* - w jednym ciągu technologicznym z końcowym formowaniem) oraz skład kąpieli - osnowy (krzem, aluminium, stopy Al-Si). Wykazano, że barierowe powłoki z udziałem krzemu, zwłaszcza (na tym etapie opanowania obu procesów) otrzymywane *in situ* podczas infiltracji rowingu w ciekłym krzemie, bardzo skutecznie zabezpieczają powierzchnie włókien elementarnych przed degradacją w ciekłym aluminium. Proponowana technologia zapewnia pełną infiltrację rowingu oraz umożliwia, w końcowym efekcie procesu nazwanego formowaniem, uzyskanie zamierzonego udziału objętościowego i równomiernego rozmieszczenia włókien węglowych w kompozycie na osnowie aluminium. Technologia otrzymywania kompozytów na bazie włókien modyfikowanych również zapewnia korzystne efekty strukturalne i po optymalizacji parametrów procesu może być stosowana z powodzeniem do wytwarzania kompozytów AlSi-WW.

THE INVESTIGATIONS OF PHASE BOUNDARY IN METALLIC COMPOSITES REINFORCED WITH CARBON FIBRES

The results of technological attempts at obtaining of Al-based metal matrix composites reinforced with continuous carbon fibres are shown in this paper. The main purpose of this work was to obtain composite wire by pulling a carbon roving (covering about 6000 elemental filaments) through a liquid Al-Si alloy at conditions securing for full infiltration process. Investigations were conducted changing the temperature and time of infiltration process (by changing the velocity of pulling the roving through liquid matrix), as well by changing the condition of elemental filaments surface (filaments in raw condition, filaments provisionally modified, filaments modified *in situ*) and changing the composition of liquid matrix (silicon, aluminium, Al-Si alloys). Two different ways for resolving the issue of carbon fibre surface modification, in order to secure the best moistening and to minimise a harmful chemical reactions in aluminium-carbon system were proposed taking into account that the possibility of controlling a phenomenon at filaments/matrix border is critical for obtaining a correct structure and high properties of Al-based metal matrix composites.

First of them was provisionally modification of filaments surface by saturating a roving with silicon resin solution and then, heating them at the temperature of 1550°C for 30 minutes. It resulted in creating of SiC barrier coating on filament surface (by diffusion and reactions in solid state). Such modified roving was subjected to effective infiltration process with AlSi11 alloy at the temperature of 1350°C. After them quite weak geometrical effects of interactions at the components boundary zone were observed (Fig. 1c), while a comparative attempts at infiltrating the roving in raw condition (HMS 5236 roving after heating to remove polymeric preparation) confirmed (Fig. 1a, b, as well Fig. 2b) that in the same conditions of process a very distinct effects of chemical reactions in carbon fibre - matrix system (up to fully degradation of elemental filaments (Fig. 1a, Fig. 2b) zone at roving surface in left microstructure) were present.

The second of offered processes covers a stage by stage infiltration of roving in raw condition. HMS 5236 roving after provisional heating was pulled through liquid silicon at the temperature of 1450°C and full infiltration effect (probably with SiC barrier coating on filament surfaces growing *in situ* as results of diffusion and chemical reactions in liquid state) was easy obtained (Fig. 2a). Such provisionally prepared roving was pulled through liquid aluminium bath and silicon matrix was exchanged fir Al-Si alloy matrix with different level of silicon contents (up to neareutectic alloy - Fig. 2c) at the temperature not exceeding 1000°C. The AlSi-continuous carbon fibre composite wires were about 0.6 mm in diameter and a few dozen millimetres in long and had about 80% volume contents of carbon fibres with highly regular cross section geometry (Fig. 2c - right microstructure), evenly distributed in Al-Si matrix (Fig. 2c - left microstructure).

It was stated that final efficacy and technological usefulness estimation of barrier coatings obtained by provisional modification process or by *in situ* modification process could be possible after lasting investigations of components border microstructure and mechanical properties of composite AlSi-continuous carbon fibre wire.

WSTĘP

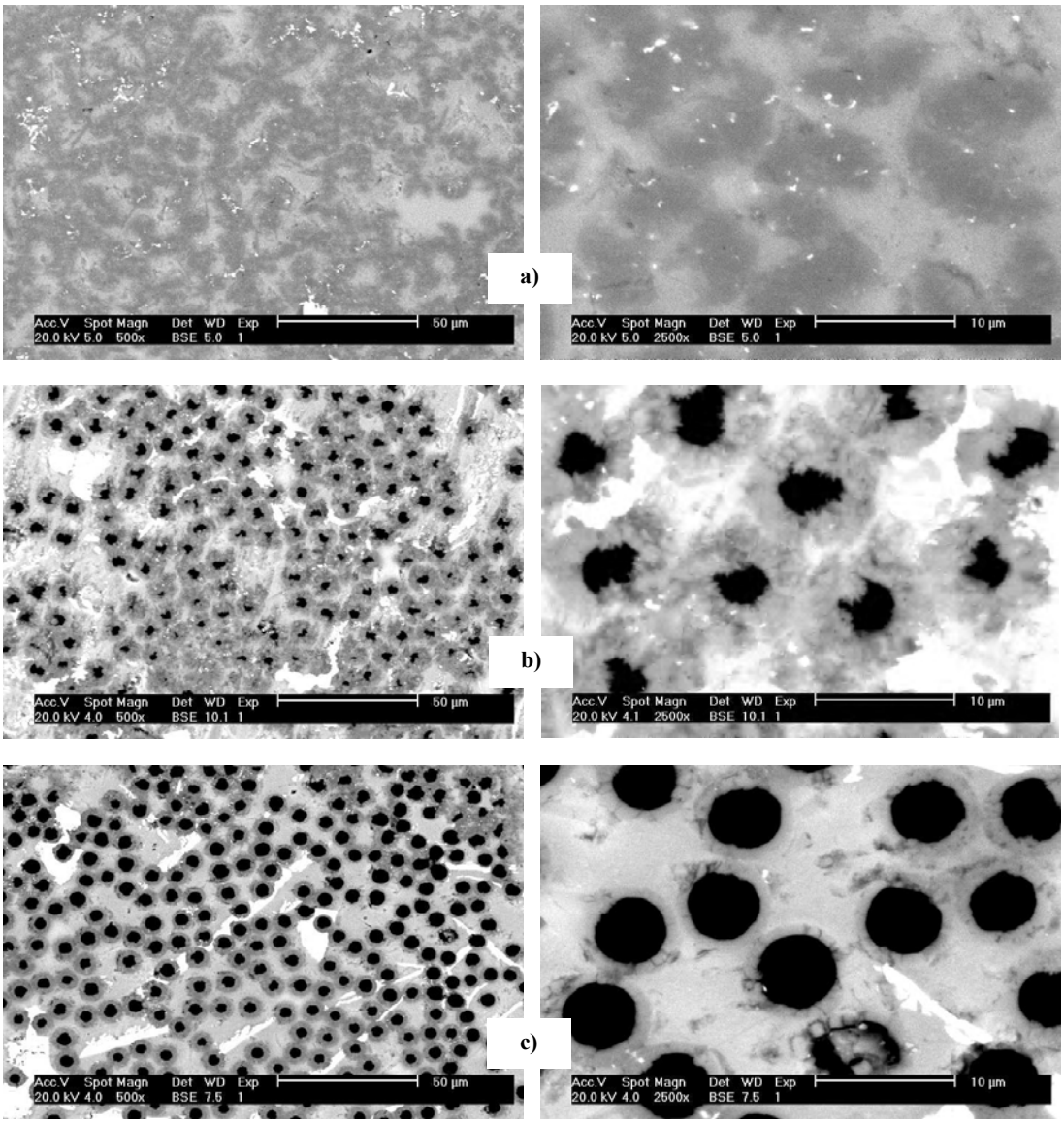
Wysoka reaktywność pomiędzy aluminium i węglem na granicy rozdziału komponentów w kompozycie metalicznym o osnowie na bazie aluminium, zbrojonym ciągłym włóknem węglowym, oraz jej wpływ na jakość kompozytu są dobrze znane i szeroko opisane w literaturze tematycznej [1, 2], również przez autorów [3, 4].

[1]dr inż., [2] mgr inż., [3] dr hab. inż.

Fakt ten jest przyczyną wielu niepowodzeń badawczych i problemów w zakresie praktyki wytwarzania tego typu kompozytów, przekładających się na narastające przeświadczenie u wielu badaczy, iż bariery technologiczne [5], jakie towarzyszą technologii wytwarzania kompozytów z układu Al-C, są nie do pokonania. Prace badawcze prowadzone w tym zakresie w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej na Wydziale Mechanicznym WAT mają już ponad 20-letnią historię.

W ostatnich pięciu latach prace autorów nad technologią wytwarzania kompozytów o osnowie ze stopów aluminium zbrojonych ciągłym włóknem węglowym zjawisk podstawowych i optymalizację parametrów procesów zachodzących w tzw. układzie zwilżającym.

Wychodząc z założenia, że krytycznym zagadnieniem dla otrzymania poprawnej struktury i wysokich właściwości kompozytów Al-WW jest kontrolowanie zjawisk zachodzących na granicy osnowa-włókna, zaproponowano dwa odmienne podejścia do problemu modyfikacji powierzchni włókien węglowych w celu zapewnienia jak najlepszej zwilżalności i jednocześnie zminimalizowania szkodliwych oddziaływań chemicznych w układzie aluminium - węgiel (efekty strukturalne - rys. rys. 1 i 2).

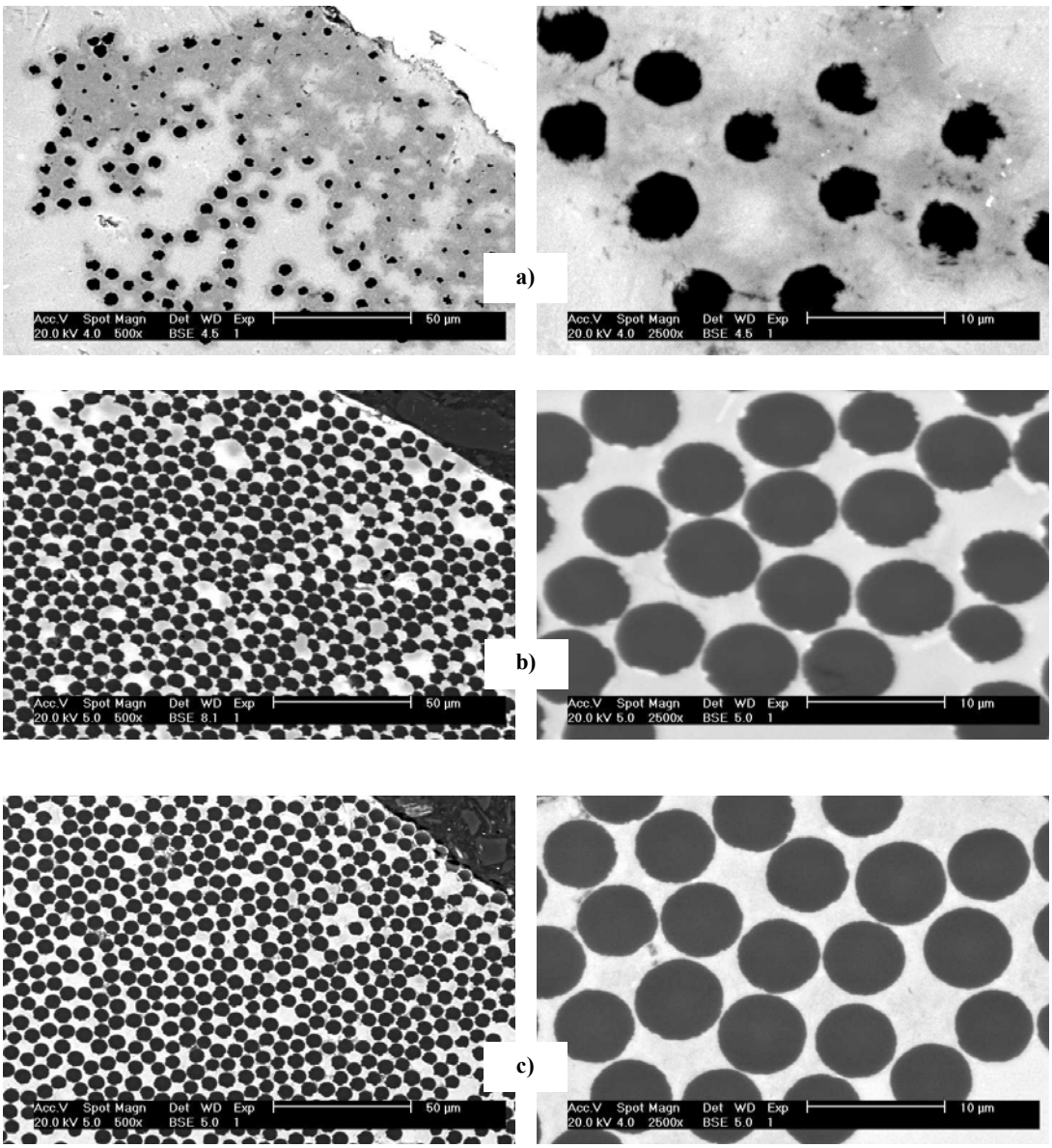


Rys. 1. Mikrostruktura kompozytów AK11-WW otrzymanych drogą infiltracji wiązki rowingowej włókien ciekłą osnową w temperaturze 1350°C: a) WW surowe, długi czas infiltracji, b) WW surowe, krótki czas infiltracji, c) WW modyfikowane, krótki czas infiltracji

Fig. 1. Microstructure of AlSi11-continuous carbon fibre composites obtained by infiltration process of roving with liquid matrix, at the temperature of 1350°C: a) carbon fibre in raw condition, long time of infiltration, b) carbon fibre in raw condition, short time of infiltration, c) carbon fibre in modified condition, short time of infiltration

zostały ukierunkowane na budowę stanowiska oraz opis

Pierwsze podejście polega na modyfikacji wstępnej powierzchni włókien realizowanej w ten sposób, że



Rys. 2. Mikrostruktura kompozytów zbrojonych wiązką włókien węglowych: a) Al-WW surowe, infiltracja w temperaturze 1350°C, bardzo krótki czas, b) Si-WW surowe, infiltracja w temperaturze 1450°C, bardzo krótki czas, c) AlSi12-WW - kompozyt Si-WW zanurzony w ciekłym aluminium, temperatura poniżej 1000°C, krótki czas

Fig. 2. Microstructure of composites reinforced with continuous carbon fibre: a) Al-carbon fibre in raw condition, infiltration process at 1350°C, very short time of infiltration, b) Si-carbon fibre in raw condition, very short time of infiltration, c) AlSi12-carbon fibre in modified condition - Si-based composite immersed in liquid aluminium, temperature below 1000°C, short time of infiltration

rowing (w tym przypadku o liczności 6000 włókien elementarnych) został poddany impregnacji roztworem żywicy silikonowej, a następnie wygrzewaniu w temperaturze 1550°C w ciągu 30 minut, co doprowadza do wytworzenia na powierzchni włókien elementarnych w wyniku dyfuzji i szeregu reakcji w fazach gazowej i stałej, barierowej powłoki SiC. Tak modyfikowany rowing podlegał następnie skutecznej infiltracji ciekłym stopem AlSi11 w temperaturze 1350°C.

Drugi z zaproponowanych procesów technologicznych przewiduje etapową infiltrację rowingu w stanie „surowym", uzyskanym przez wygrzewanie wstępne rowingu handlowego. Rowing pozbawiony preparacji polimerowej przeciąga się (w układzie zwilżającym) przez kąpiel z układu krzem-aluminium (w tej pracy przez ciekłe krzem i aluminium).

W kompozycie o osnowie czystego krzemu uzyskuje się łatwo w temperaturze 1450°C pełną infiltrację i barierową powłokę SiC, powstającą w efekcie dyfuzji i reakcji węgla (z włókien) z krzemem w stanie ciekłym (modyfikacja warstwy powierzchniowej włókien elementarnych określona mianem *in situ*). Tak uzyskany kompozyt przeciągano przez kąpiel technicznie czystego aluminium (w ochronnej atmosferze argonu), uzyskując, w wyniku rozpuszczania krzemu, efekt wymiany osnowy z krzemowej na stop Al-Si o różnym poziomie zawarto-

ści krzemu (aż do składu okołoeutektycznego), w temperaturze nieprzekraczającej 1000°C.

CHARAKTERYSTYKA PRÓB EKSPERYMENTALNYCH

Eksperymenty związane z otrzymywaniem kompozytów na bazie aluminium zbrojonych ciągłym włóknem węglowym były przeprowadzane w piecu elektrycznym rurowym PR-37/1600, w atmosferze czystego argonu, w układzie poziomym z oprzyrządowaniem pozwalającym na formowanie kompozytu w sposób okresowo ciągły.

Próby przeprowadzano na pojedynczym rowingu włókien węglowych HMS 5236 firmy japońskiej Tenax, liczącym 6000 elementarnych włókien o średniej wartości średnicy równej 6 μm.

Postać włókien węglowych „surowych" uzyskiwano przez wygrzewanie rowingu w postaci handlowej z naniesioną preparacją, służącą do zbrojenia polimerów, w temperaturze 1000°C, przez 30 minut, w atmosferze czystego argonu.

Włókno węglowe modyfikowane otrzymywano przez naniesienie preparacji silikonowej i obróbkę temperaturową w reaktorze grafitowym, w temperaturze 1550°C, w czasie 30 minut, w wyniku czego na powierzchni włókien elementarnych została wytworzona subtelna warstewka barierowa z SiC (szczegółowy opis tego wariantu modyfikacji w pracy [6]).

Dla celów porównawczych badania prowadzono na kompozytach zbrojonych rowingiem modyfikowanym wstępnie (w którym włókna podlegały wstępnej modyfikacji, tj. impregnacji roztworem żywicy silikonowej i obróbce temperaturowej) w osnowie siluminu AlSi11, kompozytach zbrojonych rowingiem modyfikowanym *in situ* (podczas infiltracji ciekłym krzemem) w osnowie w postaci stopu aluminium-krzem, uzyskanego przez rozpuszczanie w ciekłym aluminium przejściowej osnowy krzemowej oraz kompozytach zbrojonych rowingiem w stanie „surowym" w osnowie siluminu AlSi11 lub czystego aluminium.

Wartości temperatury poszczególnych zabiegów podano w podpisach rysunków, natomiast opisowe określenia czasu trwania poszczególnych zabiegów cieplnych w skali bezwzględnej obejmują przedział od jednej do kilkudziesięciu minut i zostały użyte w celu zobrazowania względnego zróżnicowania warunków, zwłaszcza podczas infiltracji różnych rodzajów rowingu.

WYNIKI BADAŃ GRANICY ROZDZIAŁU I STOPNIA DEGRADACJI WŁÓKIEN WĘGLOWYCH W KOMPOZYTACH

Wyniki badań struktury próbek kompozytowych otrzymanych według obydwu opisanych technologii przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Obserwacje, prowadzone ze szczególnym uwzględnieniem problemu jakości granicy rozdziału pomiędzy osnową i elementarnymi włóknami węglowymi, a także pomiary punktowe składu chemicznego osnowy w wybranych mikroobszarach wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego XL 30LaB_6 z przystawką Dx4i.

Na rysunku 1 zestawiono obrazy struktury na szlifach poprzecznych kompozytów o osnowie AK11 zbrojonych włóknem węglowym surowym (rys. 1a, b) lub włóknem modyfikowanym z użyciem żywicy silikonowej (rys. 1c), otrzymane w temperaturze 1350°C, tj. najniższej, w jakiej zachodziła zupełna infiltracja wiązki. W przypadku włókien węglowych surowych widoczny jest bardzo istotny wpływ czasu infiltracji - w długim czasie trwania procesu włókna ulegają całkowitej degradacji przez rozpuszczenie w osnowie (rys. 1a), natomiast po infiltracji w skróconym czasie (rys. 1b), na szlifie poprzecznym tak otrzymanego kompozytu także widoczna jest silnie rozwinięta strefa reakcyjna wokół każdego elementarnego włókna i stwierdza się znaczny ubytek przekroju włókien. Dla włókien węglowych po modyfikacji (rys. 1c) strefa reakcyjna w kompozycie o osnowie siluminu AlSi11 otrzymanym w krótkim czasie jest już znacznie cieńsza i bardziej zwarta, a większość włókien charakteryzuje się nieznacznym ubytkiem i niewielkimi zmianami geometrii przekroju poprzecznego.

Na rysunkach 2a, b przedstawiono przykładowe struktury obserwowane na szlifach poprzecznych kompozytów zbrojonych także włóknem węglowym surowym, ale na osnowie czystego chemicznie aluminium (rys. 2a) lub krzemu (rys. 2b), uzyskane w temperaturze 1350°C (dla Al) lub 1450°C (dla Si), w efekcie infiltracji prowadzonej w możliwie najkrótszym czasie. W kompozycie Al-WW (rys. 2a), pomimo maksymalnego skrócenia czasu infiltracji w stosunku do przypadku osnowy siluminowej AlSi11, powtórzył się efekt intensywnego rozpuszczania „surowych" włókien węglowych w wyniku reakcji pomiędzy aluminium a węglem i szczególnie mocno uwypuklił się wpływ czasu kontaktu włókien z ciekłym aluminium - w strefie obrzeża infiltrowanej wiązki rowingowej obserwowano liczne przypadki całkowitego rozpuszczenia włókien węglowych w osnowie aluminiowej (rys. 2a - fotografia po lewej).

Z kolei w kompozycie Si-WW (rys. 2b) stwierdzono doskonałą granicę rozdziału obu komponentów w całym przekroju poprzecznym. W procesie samorzutnej infiltracji rowingu włókien „surowych" uzyskano w tym układzie bezproblemowo, w temperaturze 1450°C, w bardzo krótkim czasie, pełne zwilżenie i nasycenie wiązki, przy średnicy otrzymanego drutu kompozytowego rzędu 0,6 mm i udziale objętościowym włókien oszacowanym na 80%. Kompozyt AlSi12-WW (rys. 2c) otrzymany w drugim etapie, tj. w procesie formowania

kompozytu przejściowego Si-WW, cechuje się pełnym zwilżeniem włókien, wyjątkowo regularną geometrią granicy rozdziału i równomiernym rozmieszczeniem włókien w osnowie, która ma skład zbliżony do eutektycznego.

PODSUMOWANIE

Kompozyt AlSi11-WW otrzymany na bazie włókna węglowego modyfikowanego w temperaturze 1350ºC, w krótkim czasie, charakteryzuje się dość niską jakością granicy rozdziału. Jednak w stosunku do wytworzonych w celach porównawczych kompozytów, bazujących na włóknie węglowym surowym, wokół włókien elementarnych modyfikowanych z użyciem żywicy silikonowej jest widoczna w kompozycie AlSi11-WW bardziej zwarta i regularna, znacznie cieńsza strefa reakcyjna. Zauważalny jakościowy postęp w kolejnych eksperymentach technologicznych jest dobrym prognostykiem do dalszych badań nad tym kompozytem. Potencjalne warianty postępowania w celu poprawienia jakości granicy rozdziału to obniżenie temperatury i skrócenie czasu procesu infiltracji wiązki ciekłą osnową lub zoptymalizowanie procesu modyfikacji włókien węglowych, z akcentem na zawartość żywicy silikonowej w impregnacie oraz uściślenie warunków pirolizy i syntezy podczas obróbki temperaturowej.

Otrzymany kompozyt-półfabrykat Si-WW charakteryzuje się doskonałą granicą rozdziału. Średnica drutu kompozytowego Si-WW uzyskanego na bazie rowingu, zawierającego 6000 włókien elementarnych, wynosi około 0,6 mm, co oznacza szacunkowo 80% udział objętościowy włókien w kompozycie. Wprawdzie kompozyt ten potraktowany został w zrealizowanych doświadczeniach jako materiał przejściowy do otrzymywania docelowego kompozytu AlSi-WW o regulowanej zawartości krzemu w osnowie, jednak materiał ten może znaleźć także szereg innych bezpośrednich aplikacji technologicznych.

Kompozyt AlSi12-WW otrzymany na bazie kompozytu-półfabrykatu Si-WW, w temperaturze poniżej 1000°C, w krótkim czasie, charakteryzuje się granicą rozdziału o wyjątkowo dobrej jakości (potwierdzającej brak reakcji w układzie włókna-osnowa). Średnica kompozytu otrzymanego na bazie rowingu, zawierającego 6000 włókien elementarnych, wynosi podobnie jak dla półfabrykatu około 0,6 mm, co w przybliżeniu daje 80% udział objętościowy włókien w kompozycie, a skład chemiczny osnowy w centrum przekroju poprzecznego kompozytowego drutu zbliżony jest do poziomu zawartości krzemu w eutektyce Al-Si.

Trwające badania właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów i szczegółowe badania granicy rozdziału komponentów w tych złożonych materiałach powinny umożliwić ostateczne porównanie skuteczności i przydatności powłok barierowych, uzyskiwanych według obu zaproponowanych technologii otrzymywania kompozytów metalicznych o osnowie na bazie aluminium, zbrojonych ciągłym włóknem węglowym.

LITERATURA

[1] Lindros V.K.,, Tolvietie M.J., Journal Materials Processing Technology 1995, 53.
[2] Zabołockij A.A., Rozrabotka i issledowanije kompozicionnogo matieriała Al-C, MiTOM, 1997, 10.
[3] Łosik I., Zarański Z., Badanie zjawisk zachodzących na granicy rozdziału w kompozytach metalicznych zbrojonych włóknami, Materiały I Krajowej Konferencji Inżynieria Materiałowa, Gdańsk 1996.
[4] Łosik I., Zarański Z. Otrzymywanie warstwy technologicznej z SiC na powierzchni włókien węglowych, Materiały Krajowej Konferencji Dobór i Eksploatacja Materiałów Inżynierskich, Jurata 1997.
[5] Łosik I., Zarański Z., Otrzymywanie materiałów kompozytowych włókna węglowe-stop na bazie aluminium w układzie zwilżającym, Materiały II Seminarium Naukowego Kompozyty i ich wykorzystanie w technice, Katowice 2000.
[6] Zarański Z., Łosik I., Modyfikacja powierzchni włókien węglowych przeznaczonych do zbrojenia kompozytów z osnową metaliczną na bazie aluminium, Biuletyn WAT 2000, 7.

Recenzent
Józef Gawroński