

MATERIALE COMPOZITE

1 – Caracteristici generale si clasificare

Se poate spune ca materialele metalice si nemetalice traditionale utilizate la ora actuala si-au atins limita lor constructiva deoarece in prezent, prin dezvoltarea vertiginoasa a tuturor domeniilor tehnologice, sunt necesare materiale avansate capabile sa lucreze in combinatii din ce in ce mai complexe de campuri de forte si temperaturi, in medii agresive, sub influenta radiatiilor, in vid sau sub presiuni inalte, dar in conditii de totala siguranta. Una din categoriile de materiale avansate care pot raspunde foarte bine acestor noi cerinte o reprezinta materialele compozite.

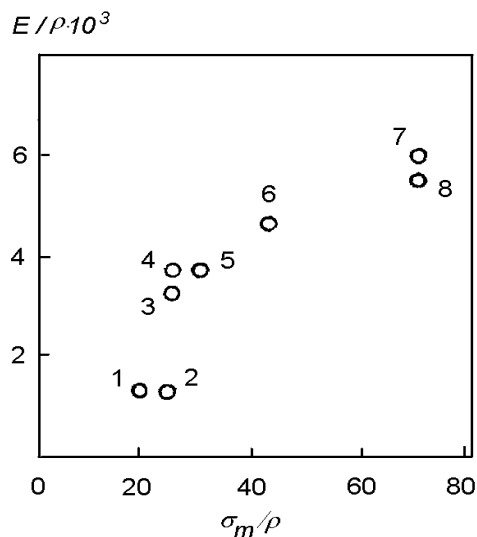
Materialul compozit reprezinta un sistem eterogen in care componentele sunt total insolubile unele in altele, proprietatile acestora sunt diferite, dar sunt puse in valoare prin metodele constructionale particulare ale materialului. Rezulta, in mod evident, ca prin asocierea acestor componente se obtin noi materiale cu proprietati deosebite, total diferite de ale componentelor individuale.

Principiul de formare a unui material compozit a fost, de fapt, imprumutat de om din natura. Materiale compozite tipice sunt trunchiurile copacilor, tulpinele plantelor, sau chiar constructiile osoase umane sau animale.

Materialele compozite permit obtinerea unei combinatii dorite de proprietati diferite: rezistenta specifica ridicata si rigiditate, rezistenta la temperaturi ridicate, rezistenta la uzura, proprietati termoprotective, etc. Prin aparitia materialelor compozite a fost posibil, de exemplu, un important salt calitativ in imbunatatirea puterii motoarelor, in diminuarea greutatii totale a masinilor, mijloacelor de transport, a diferitelor constructii, sau a aparatelor de zbor. Principalele caracteristici ale materialelor cu destinatiile amintite o reprezinta rezistenta specifica σ_m / ρ si rigiditatea specifica E / ρ , unde σ_m – rezistenta la rupere, E – modul de elasticitate transversal, ρ - densitatea materialului. In functie de primele doua caracteristici – rezistenta specifica si rigiditatea - materialele compozite depasesc semnificativ toate aliajele metalice de constructii cunoscute – vezi figura 1.

Materialul compozit este format din doua faze principale: matricea, care trebuie sa fie un material mai plastic si faza de armare, sau de ranforsare, care trebuie sa fie dura si rezistenta. Proprietatile materialului compozit sunt date atat de combinatia de proprietati matrice – material de armat, cat si de rezistenta interfetei dintre cele doua componente.

Figura 1 – Legatura dintre rezistența specifică și modulul de elasticitate specific pentru câteva materiale metalice nearmate și compozite armate cu fibre (50%vol.): 1 – Al; 2 – Ti și oțel; 3 – Ti armat cu fibră de beriliu; 4 – Ti armat cu fibră de SiC; 5 – Ti armat cu fibre de borsic (SiC/B/W); 6 – Al armat cu fibre de bor; 7 – smoala epoxidică armată cu fibre de grafit; 8 – smoala epoxidică armată cu fibre de bor;



Matricea leagă compozitul într-un monolit, îi da forma și transferă sarcinile exterioare fazei de armare. În funcție de materialul matricei se disting trei tipuri de materiale compozite:

- materiale compozite **cu matrice metalică**;
- materiale compozite **cu matrice ceramică**;
- materiale compozite **cu matrice polimerică**;

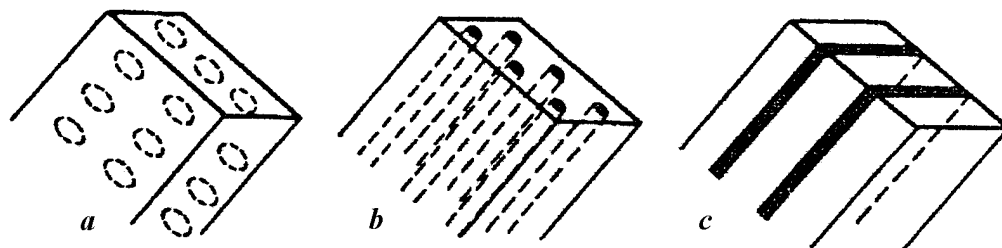
Cel mai important rol în durificarea materialelor compozite îl are faza de armare, foarte des numindu-se faza durificatoare. Aceasta prezintă valori ridicate ale modulului de elasticitate, ale rezistenței și durității. În funcție de tipul fazei de armare (sau de ranforsare) materialele compozite se împart în 3 categorii:

- **durificate prin dispersie**, în care faza de ranforsare se prezintă sub formă de particule;
- **durificate cu fibre**, în care faza de ranforsare este sub formă de fibre sau monocristale filiforme (whiskers-uri);
- **în straturi sau tip “sandwich”**, vezi figura 2.

În materialele compozite durificate prin dispersie se introduc particule foarte fine, refractare, uniform distribuite, de carburi, oxizi, nitruri, s.a., care nu interacționează cu matricea și nu se dizolvă în aceasta până la temperatura de topire a fazelor componente. Cu

cat sunt mai fine aceste particule si mai mica distanta dintre acestea, cu atat va fi mai rezistent materialul compozit.

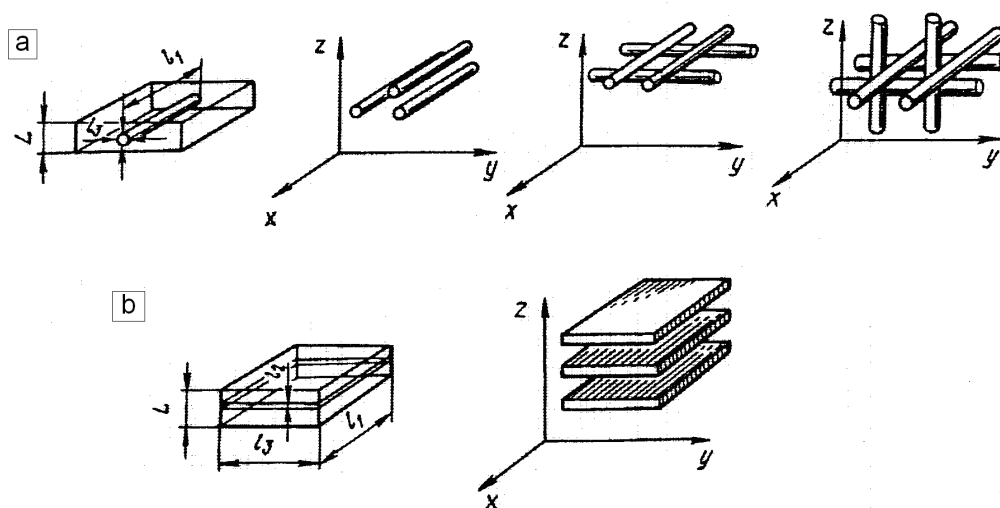
Figura 2 – Schema de formare a materialelor compozite: a) durificate prin dispersie; b) durificate cu fibre; c) in straturi;



Ansamblul de particule fin disperse creste rezistenta materialului pe baza rezistentei pe care o opune la miscarea dislocatiilor in momentul solicitarii materialului, fapt ce ingreuneaza deformarea plastica. Rezistenta efectiva la miscarea dislocatiilor este valabila pana la temperatura de topire a matricei, fapt ce face ca materialele compozite durificate prin dispersie sa fie caracterizate prin valori ridicate de rezistenta la temperaturi ridicate si rezistenta la alunecare.

Faza de armare din materialele compozite durificate cu fibre poate fi de mai multe tipuri: fire, benzi, diverse impletituri. Ranforsarea materialelor compozite cu fibre se poate face uniaxial, biaxial sau triaxial – vezi figura 3, a.

Figura 3 – Schema de armare a materialelor cu fibre (a) si in straturi (b).



Rezistenta si rigiditatea acestor materiale sunt date de proprietatile fibrelor ce armeaza, asupra carora se rasfrange solicitarea principala. Acest tip de ranforsare duce evident la

cresterea rezistentei materialului compozit, insa tehnologia este mai complexa si deci mai scumpa decat armarea cu particule disperse.

Materialele compozite in straturi – figura 3, b – se obtin din straturi alternante de matrice si faza de armat (“sandwich”). Aceste straturi pot avea orientari diferite. In ceea ce priveste matricea se pot utiliza diferite materiale, deci mai multe straturi cu proprietati mecanice diferite. De obicei pentru acest tip de material compozit stratificat se utilizeaza materiale nemetalice.

2 – Materiale compozite durificate prin dispersie

Durificarea prin dispersie presupune blocarea de catre particule a proceselor de alunecare din matrice. Eficienta durificarii, in conditiile unei interactiuni minimale cu matricea, depinde de tipul particulelor, de concentratia volumica a acestora, cat si de uniformitatea distributiei in matrice.

Se utilizeaza particule disperse de faze greu fuzibile de tipul Al_2O_3 , SiO_2 , BN, SiC, ce au o densitate mica si un modul de elasticitate ridicat. Astfel, aceste materialele compozite se obtin de regula prin metodele metalurgiei pulberilor al carei principal avantaj este izotropia proprietatilor pe diferite directii.

Durificarea prin dispersie se produce in conditii in care precipitatele nu se deformeaza odata cu matricea, ci sunt ocolite de dislocatiile care se deplaseaza prin matrice (Figura 4). Precipitatele actioneaza ca puncte de ancorare ale dislocatiei mobile, obligand-o sa se curbeze sub actiunea tensiunii aplicate. La o anumita curbura (Figura 4, b) punctele A si B ale dislocatiei se apropie si se unesc. Intrucat semnul dislocatiei in A este opus celui din B, cand segmentele dislocatiei se ating in aceste puncte ele se anihileaza producand (figura 4, c) separarea dislocatiei principale de bucele inchise care raman in jurul precipitatelor. Valoarea efectului de durificare produs in cazul prezentei precipitatelor poate fi calculata considerand comportarea dislocatiei la trecerea peste particulele precipitate similara functionarii unei surse Franck-Read:

$$\Delta\tau = T / b R_{\min}$$

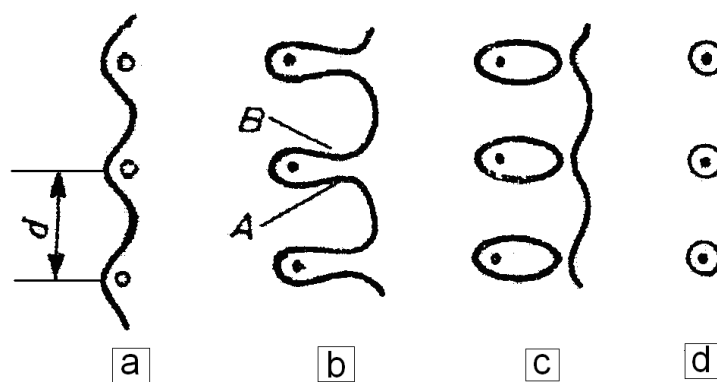
unde T si b reprezinta tensiunea liniara, respectiv vectorul Burgers al dislocatiei, iar R_{\min} raza minima de curbura a dislocatiei. Considerand $R_{\min} = d / 2$, unde d reprezinta distanta

medie între particulele precipitate (dependenta de f – *fractia in volum a precipitatelor* si r – *dimensiunea precipitatelor*) se obtine pentru efectul de durificare o expresie de forma:

$$\Delta\tau = (\text{const.}) r^{-1} f^{1/2}$$

Procesul de durificare prin dispersie devine important in stadiile avansate de imbatranire cand precipitatele devin incoerente si tensiunile interne din matrice dispar.

Figura 4 – Mecanismul de durificare prin dispersie: a, b, c, d – etape succesive in procesul de deplasare prin alunecare a liniei de dislocatie cu ocolirea particulelor de precipitat.



Spre deosebire de durificarea prin precipitare, bazata pe solubilizarea si reprecipitarea unor faze secundare solubile, durificarea prin dispersie se bazeaza pe prezenta unor faze secundare insolubile ceea ce face efectul de durificare mai putin dependent de temperatura. Aceasta comportare recomanda aliajele durificate prin dispersie pentru utilizari la temperaturi inalte pana la circa 0,7 din temperatura de topire a matricei.

Sunt utilizate practic aliajele de aluminiu durificate prin dispersie cu particule de Al_2O_3 si aliajele de nichel durificate prin dispersie cu oxizi refractari. Dintre acestea din urma cel mai uzual este nichelul TD care consta din nichel in care s-a introdus o dispersie fina de particule de oxid de thoriu - ThO_2 , cu dimensiuni intre 100 si 500 Å (0,01 – 0,05 μm). Nichelul TD devine superior superaliajelor la temperaturi peste 1000 °C.

Pentru a obtine proprietati mecanice optime intr-un aliaj durificat prin dispersie este necesar ca acestuia sa i se aplice o serie de operatii de deformare plastica si tratamente termice de restaurare, prin care se creeaza si se mentine o mare densitate de dislocatii in matrice, lucru posibil ca urmare a faptului ca particulele disperse de oxizi se comporta ca retardanti de cristalizare.

Aplicatii

1. Industrial, cel mai des utilizat material compozit durificat prin dispersie este cel pe baza de aluminiu (*material tip SAP – sintered aluminium powder*) si mai rar cel pe baza de nichel, evident motivatia principala fiind legata in primul rand de diferenta de cost.

Materialele compozite de tip SAP au matricea din aluminiu, care este durificata printr-o dispersie fina de particule de oxid de aluminiu. Pulberea de aluminiu se obtine prin pulverizarea metalului topit, cu maruntirea ulterioara in mori cu bile in prezenta oxigenului pana la o dimensiune medie de $\sim 1 \mu\text{m}$.

Cu cat durata de macinare este mai mare, pulberea devine din ce in ce mai fina, iar continutul de oxid de Al creste. Tehnologia ulterioara de obtinere de semifabricate sau produse finite din SAP cuprinde in continuare urmatoarele operatii: presarea la rece, sinterizare, presare la cald, laminarea sau presarea produsului din Al in forme finite care ulterior pot fi tratate termic suplimentar.

Aliajele de tip SAP se deformeaza de regula la cald, cele care contin intre 6 – 9% Al_2O_3 putand fi deformate si la temperatura camerei. Din acestea se poate obtine, prin laminare la rece, folie de grosimi pana la 0,03 mm. Aceste materiale se prelucreaza usor prin taiere si au o rezistenta buna la coroziune.

Marcile de aliaje SAP contin de regula intre 6 si 23% Al_2O_3 . Odata cu cresterea concentratiei volumice de Al_2O_3 creste rezistenta materialelor compozite. Aliajul SAP-1 (6-9% Al_2O_3) prezinta de exemplu urmatoarele caracteristici mecanice: $\sigma_m = 280 \text{ MPa}$; $\sigma_{0,2} = 220 \text{ MPa}$, iar aliajul SAP-3 (13-18% Al_2O_3): $\sigma_m = 420 \text{ MPa}$; $\sigma_{0,2} = 340 \text{ MPa}$.

Aliajele SAP au refractaritate crescuta, depasind din acest punct de vedere toate aliajele de aluminiu deformabile. La temperatura de 500 °C prezinta valori ale σ_m nu mai mici de 60-110 MPa. Refractaritatea se explica prin actiunea de franare a particulelor disperse asupra procesului de recrystalizare. Caracteristicile de rezistenta ale aliajelor tip SAP sunt in general destul de stabile. Incercarea la fluaj a aliajelor tip SAP-3 pe o perioada de 2 ani, n-a influentat practic valorile proprietatilor atat la temperatura camerei cat si prin incalzire la 500° C. La 400° C rezistenta mecanica a SAP s-a dovedit a fi de 5 ori mai mare decat cea a aliajelor de aluminiu supuse imbatranirii.

Influenta temperaturii de testare asupra proprietatilor mecanice ale aliajelor tip SAP este indicata in Tabelul de mai jos:

$T_{\text{testare}}, ^\circ\text{C}$	20	100	200	300	400	500
$\sigma_{0,2}, \text{MPa}$	265	235	190	155	120	105
σ_m, MPa	380	315	235	175	130	105
$\delta, \%$	7,0	6,5	5,0	3,5	2,0	2,5

Aliajele SAP sunt utilizate in tehnica aviatiei pentru obtinerea de piese cu rezistenta specifica ridicata si rezistenta la coroziune, cu temperaturi de lucru pana la 300-500° C, cum ar fi: invelisuri pentru emitatoare de caldura, tevi pentru schimbatoare de caldura, tija pentru pistoane, palete pentru compresoare.

2. O aplicatie recenta de material compozit durificat prin dispersie o reprezinta combinatia – matrice de Cu durificata prin dispersie cu particule de oxid de Al si/sau cu Nb elementar.

Acest material este obtinut prin procedee clasice de oxidare interna, proprii metalurgiei pulberilor, prin care un amestec de pulbere de Al si Cu este expusa intr-un mediu oxidant in care Al este oxidat preferential in matricea de cupru. Acest proces de oxidare interna duce la obtinerea unei microstructuri cu o distributie foarte uniforma de particule fine de oxid de aluminiu cu dimensiuni cuprinse intre 3 si 12 nm. Aceste particule sunt din punct de vedere chimic si termic stabile in matricea de cupru. Astfel, datorita faptului ca particulele de oxid de aluminiu sunt inerte din punct de vedere chimic fata de cupru, acestea nu influenteaza semnificativ conductivitatea electrica a materialului in ansamblu. De asemenea, stabilitatea termica a particulelor disperse ofera o excelenta rezistenta la inmuiere a materialului compozit, deoarece, in comparatie cu precipitatele din aliajele durificabile prin precipitare, particulele de oxid de aluminiu nu cresc si nu se dizolva in matrice la temperaturi ridicate. Acestea, dimpotriva, intarzie recrystalizarea.

Produsele care se obtin din acest nou material, precum diferite bare, tuburi, sau table, sunt fabricate prin consolidarea prin extruziune la cald sau prin presare izostatica la rece a pulberii de cupru durificata prin dispersie, pana la valori apropiate de densitatea teoretica.

Daca pe langa particulele disperse de oxid de aluminiu se adauga si un procent de ~ 10% gr. Nb se obtine un material compozit deosebit de interesant care, combinand proprietatile de refractaritate ale Nb, este special conceput pentru electrozi de sudura pentru oteluri speciale de scule.

Adaosul de ~ 10% Nb in matricea de cupru a materialului compozit consolidat cu particule disperse de oxid de aluminiu creste rezistenta si duritatea materialului in ansamblu cu reduceri minime a conductivitatii electrice.

Acest fapt este foarte important deoarece odata cu cresterea duritatii materialului se reduce deformabilitatea electrodului, asigurandu-i o geometrie stabila si deci performante ale stabilitatii mult mai consistente. In tabelul 1 sunt redade prin comparatie cateva proprietati de rezistenta ale compozitului extrudat, durificat prin dispersie doar cu oxid de aluminiu si ale celui durificat in plus si cu particule de niobiu.

Tabelul 1 – Compozitia si proprietatile materialului compozit durificat prin dispersie cu oxid de aluminiu si particule de niobiu

Materialul	Al ₂ O ₃ % gr.	Nb % gr.	T _{testare} °C	R _m MPa	R _{0,2} MPa	δ %	HB
AL-60	1,1	-	25°	550	520	22	75
			540°	190	170	6	-
AL-60 + Nb 1000	1,0	10	25°	760	550	9	95
			540°	280	235	12	-

In ideea de a imbunatati proprietatile de sudabilitate ale materialului compozit cu matrice de cupru durificat prin dispersie cu oxid de aluminiu s-au facut incercari de adaugare in compozitie si a altor tipuri de particule elementare disperse cu proprietati de refractaritate ca si ale Nb, precum: Mo, W, sau grafit. Rezultatele sunt la fel de incurajatoare ca si in cazul utilizarii niobiului.

3. Compozite in situ

Ranforsarea in situ a matricei materialelor compozite este o modalitate promitatoare pentru scaderea substantiala a preturilor materialelor compozite metal-ceramica de inalta performanta. Pe langa proprietatile mecanice ridicate, aceasta modalitate moderna de obtinere a materialelor compozite asigura reducerea in multe situatii a etapelor proceselor clasice de ranforsare prin fibre a matricei materialului compozit. Dintre materialele deja experimentate in conditii de laborator si indicate pentru aplicatii comerciale se numara nitrura de siliciu, durificata prin dispersie in situ si asa numitele materiale XD – aliaje intermetalice γ - TiAl durificate in situ cu particule de diborid de titan (TiB₂).

Tehnologia XD reprezinta un proces de fabricare a unui material compozit prin care particule ceramice, fibre scurte sau whiskers-uri se dezvoltă in situ in masa matricei metalice. Deoarece aceste ranforsari sunt create din chiar interiorul materialului, ele sunt din punct de vedere termodinamic stabile in cadrul matricei, se formeaza ca monocristale si dau nastere unor interfete matrice / particula de tip incoerent.

Tehnicile utilizate pentru producerea ranforsarii si deci a durificarii in situ pot fi caracterizate in general ca fiind combinatii intre reactii chimice si procese de transport difuziv de masa.

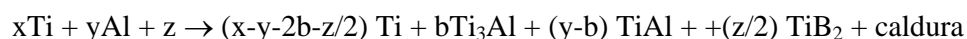
Aceste procese pot fi de genul: reactii de difuzie in stare solida; reactii de oxidare-reducere; procese de nucleere, recrystalizare, schimb de faza, formare de compusi sau reactii de descompunere. Multe dintre aceste procese sunt insotite de inerente instabilitati care duc la anumite periodicitati ale microstructurii. In schimb, asemenea periodicitati intrinseci produc distributii uniforme ale fazelor “de armare”.

Exemple de asemenea procese pot fi gasite chiar in materiale conventionale. Majoritatea aliajelor durificate prin precipitare beneficiaza de o uniformitate dimensionala si de distributie a precipitatelor formate in situ in timpul tratamentelor termice.

Cel mai reprezentativ material compozit in situ este reprezentat de familia de materiale XD (*exothermic dispersion*), despre care am amintit mai sus, descoperita si promovata incepand cu 1983 de firma engleza Martin Marietta, Baltimore, materiale ce fac posibila obtinerea fazei durificatoare (particule sau whiskers-uri metalice sau ceramice) prin reactii exoterme intr-o matrice metalica.

Primele incercari in cadrul acestor tipuri de materiale s-au realizat prin aplicarea procesului de dispersie exotermica pentru obtinerea de particule durificatoare de TiB_2 intr-o matrice de Ti, Ti_3Al si $TiAl$.

Cele 3 materiale initiale sub forma de pulberi se amesteca la temperaturi la care au loc reactiile exoterme. Parametrul b se determina din diagrama de echilibru fazic Ti-Al cat si din conditiile cinetice. Reactia de baza este



O serie foarte larga de materiale compozite pot fi obtinute pe aceasta cale, cu cateva variatii aditionale ale reactiilor. De exemplu, particule sau whiskers-uri de nitrura de Al, nitrura de Ti, nitrura de B, se pot forma in situ prin reactii in atmosfera de azot.

Unul din principalele avantaje ale compozitelor in situ il reprezinta stabilitatea termodinamica a materialului mult mai ridicata fata de cea a materialului obtinut prin metode conventionale.

Materialele produse in situ, in special cele obtinute prin reactii exotermice, sunt stabile din punct de vedere al reversibilitatii constituentilor.

De exemplu, diboridul de titan (TiB_2) dispersat într-o matrice de Ti_3Al , material format în urma reacțiilor dintre Ti, Al și B este caracterizat de o stabilitate ridicată din punct de vedere al energiilor libere, echilibrul termodinamic fiind atins. Un tratament termic aplicat acestui compozit nu conduce materialul în starea sa inițială (nu se revine la Ti, Al și B în timpul tratamentului la temperaturi ridicate). Singurul lucru care se poate întâmpla este eventuala coalescența a particulelor durificatoare.

Prin comparație cu acest material compozit durificat in situ, materialul compozit clasic format dintr-o matrice de Ti_3Al și durificat cu particule de Al_2O_3 , fibre de SiC, sau whiskers-uri în care deci ranforsarea se face prin procedee mecanice proprii tehnologiilor clasice de obținere a materialelor compozite, prezintă pericolul ca faza durificatoare să intre în reacție cu matricea, formându-se potențialii produși mai stabili din punct de vedere energetic, cum ar fi TiAl , TiAl_3 , TiO_2 , TiC sau Al_4C_3 . În acest fel ranforsarea materialului compozit (tehnologie de altfel deosebit de scumpă în acest caz – aproximativ 1000 \$ / kg) se poate degrada, sau poate chiar să dispară.

Un alt avantaj deosebit de important al compozitelor in situ îl reprezintă finetea extrem de avansată a fazei durificatoare care se poate obține. Pentru materialele compozite convenționale, este extrem de dificilă manevrabilitatea unor particule cu dimensiuni mai mici de 1 μm , de multe ori de scară nanometrică chiar.

La această scară dimensională, pulberea foarte fină, fibrele sau whiskers-urile sunt deosebit de reactive, prezintă pericolul de aglomerare, deci nu se mai asigură uniformitatea distribuției și de asemenea apare pericolul de toxicitate. Astfel, tehnologiile compozitelor convenționale practic nu permit reducerea dimensională a fazei de ranforsare la dimensiuni mai mici de 1-10 μm .

Prin compozitele in situ se pot obține relativ simplu faze de ranforsare cu dimensiuni de ordinul nanometrilor, nefiind necesară manevrarea manuală separată a fazelor componente ale compozitului.

Prin reducerea dimensională semnificativă a fazei durificatoare, în cadrul compozitelor in situ se realizează creșteri spectaculoase a rezistenței mecanice, a limitei de curgere, a limitei de rupere, cât și a durtății materialului. Cum aceste materiale, denumite și nanocompozite, sunt materiale deosebit de noi, se așteaptă descoperirea pe viitor și a altor avantaje ale acestora.

Figura 5 – Distribuitor de arma pentru avioanele de vanatoare F-18, confectionat din material compozit tip XD pe baza de γ -TiAl durificat in situ cu particule de TiB_2 , material care ofera o reducere considerabila de greutate fata de otelurile anterior utilizate

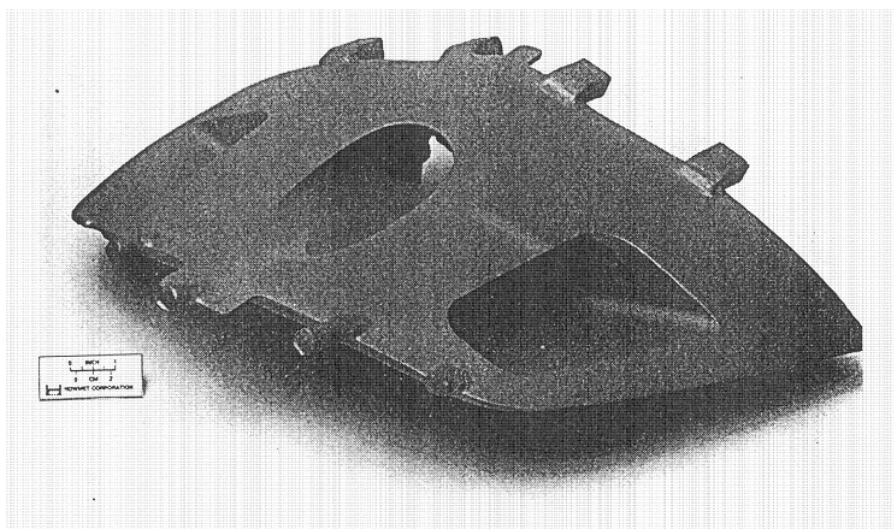
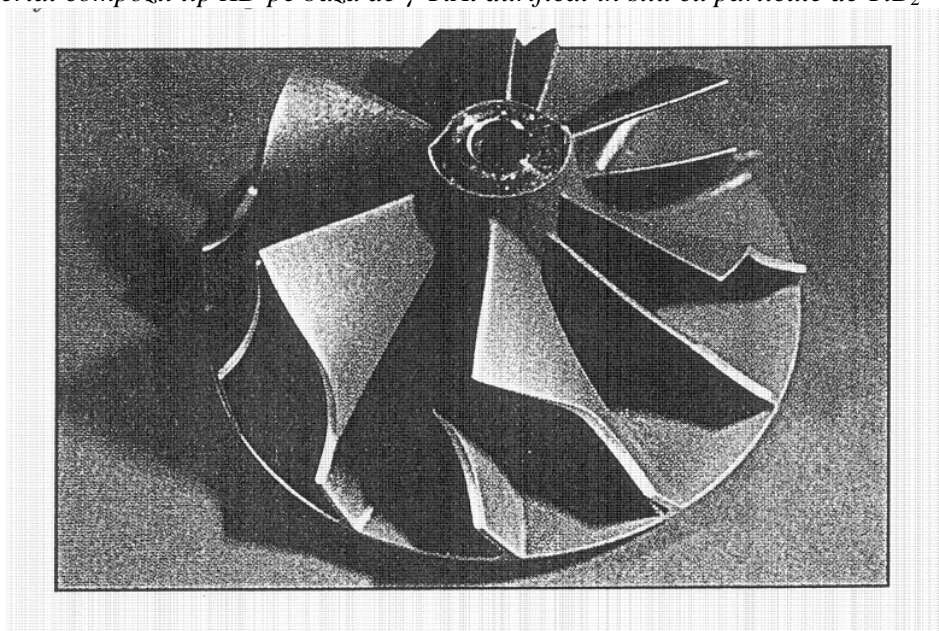


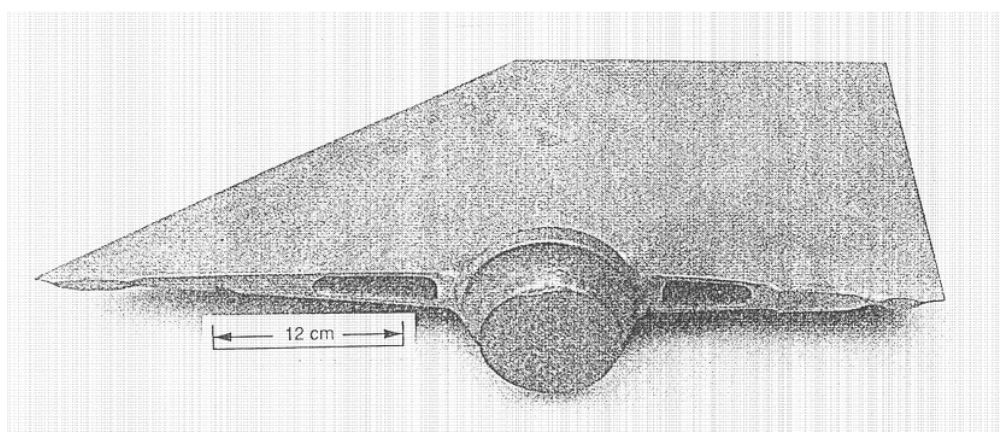
Figura 6 – Rotor pentru un motor turbo utilizat in industria automobilelor confectionat din material compozit tip XD pe baza de γ -TiAl durificat in situ cu particule de TiB_2



Materialul compozit XD - γ Ti_3Al promovat de firma engleza Martin Marietta se afla deja inclus in programele de cercetare pentru industria automobilelor sau industria aviatiei (diferite motoare sau carcase de avioane) a o serie de firme de prestigiu cum ar fi: Rolls-Royce, Pratt & Whitney, Mc Donnell Douglas, Volvo, Allison, Ford Motor Co. Aceste firme sunt interesate sa implementeze acest nou material in aplicatii precum palete de turbine pentru presiuni scazute, turboreactoare sau alte componente rotative pentru care densitatea scazuta a

acestui nou tip de material compozit reduce greutatea cu aproximativ 40% si tensiunile centrifugale si odata cu acestea sarcinile ce actioneaza asupra pieselor si componentelor interconectate cu acestea. Alte potentiale aplicatii ale acestui material pot fi pentru valve de motor pentru industria automobilelor, vane pentru compresoare, schelete sau carcase pentru difuzoare, s.a.

Figura 7 – Parte fixa anterioara a ampenajului vertical al unui avion care serveste la mentinerea traiectoriei acestuia intr-un plan vertical, piesa executata din material compozit tip XD pe baza de γ -TiAl durificat in situ cu particule de TiB_2



In cadrul aceleiasi clase de compozite in situ un alt tip de material deosebit de nou este nitrura de siliciu in situ obtinuta prin diferite procedee de sinterizare si presare la cald sub forma unui compozit in situ in care particule de nitrura de siliciu cu morfologie aciculara prezinta o dispunere orientata sau in retea la limita unor graunti foarte fini ai matricei.

Prin acest procedeu de obtinere, tenacitatea materialului devine deosebit de ridicata fapt ce permite utilizarea acestui material ca aliaj de cuzineti, pentru confectionarea de rulmenti sau a altor organe de masini tip lagare.

In ultimii ani, in cadrul industriei de aparare americane s-au raportat asemenea tehnologii pentru confectionarea de rulmenti ceramici, in special rulmenti “hibrizi” in care doar elementele constructive sferice sunt ceramice, restul mantalei fiind metalica. S-au realizat insa si rulmenti integral ceramici dintr-un asemenea compozit in situ cu nitrura de siliciu, care au avantajul ca pot lucra la temperaturi ridicate, aceste materiale avand o refractaritate deosebit de buna, cat si proprietati de lucru cu autoungere.

O alta noua clasa de compozite in situ lansata pe piata de o firma americana Lanxide Corp., este produsa printr-un proces direct de oxidare metalica, numit proces Dimox (Dimox – *directed metal oxidation process*, proces utilizat pentru compozite cu matrici ceramice) sau

printr-un proces de infiltrare a unui metal prin presiune, utilizat pentru compozite cu matrice metalica.

Ambele procese ofera largi posibilitati de obtinere de piese finite cu configuratii si proprietati complexe, utilizate in constructia diferitelor motoare turbo pentru industria automobilelor, a unor tuburi pentru schimbatoare de caldura, ajutaje pentru aparate de distributie a aerului, tuburi de imersie pentru incalzirea metalului topit, s.a., in general pentru aplicatii care necesita rezistenta la temperaturi ridicate in absenta unor conditii de oxidare.

In industria aviatiei unde o deosebit de mare importanta o are ghidarea aparatului de zbor la viteze foarte mari dictate de greutate, frecarea cu aerul, forma aerodinamica, utilizarea materialelor compozite XD in situ poate reduce greutatea cu aproximativ 50-60%, crescand de asemenea nivelul temperaturii de lucru, deci imbunatatind mult performanta aparatelor de zbor.

3 - Materiale compozite durificate cu fibre

Compozitele durificate cu fibre reprezinta ca si compozitele durificate prin dispersie, o categorie moderna de materiale cu performante deosebite in privinta raportului ridicat intre rezistenta mecanica si greutatea specifica si in privinta mentinerii valorilor mari ale rezistentei mecanice la temperaturi inalte. Sunt constituite dintr-o faza rezistenta si rigida, dispersata sub forma de fibre aliniate intr-o matrice ductila.

In conditiile existentei unei legaturi fibre-matrice si a unei corecte alegeri a materialului fibrelor si al matricei, are loc un transfer al solicitarilor mecanice de la matrice la fibre; compozitul manifesta o rezistenta mecanica apropiata de a fibrelor fara a prezenta insa fragilitatea acestora.

Pe acest principiu au fost realizate materiale compozite cu performante exceptionale, care isi gasesc utilizari industriale in pofida pretului lor uneori foarte ridicat, datorat tehnologiilor costisitoare de obtinere: compozite cu fibre de sticla si fibre de carbon incorporate in rasini sintetice (utilizate in constructia submersibilelor, a caroseriilor automobilelor, a compresoarelor avioanelor cu reactie); compozite cu fibre de bor sau fibre de carbura de siliciu in matrice de aluminiu (cu aplicatii in constructiile aerospatiale, ca de exemplu paletele elicopterelor, anumite elemente de structura ale avioanelor, etc.).

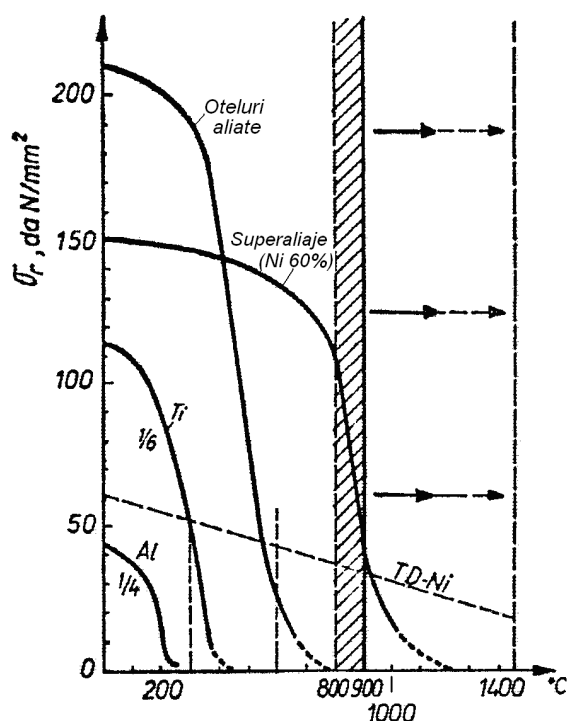
Cele mai importante utilizari ale compozitelor sunt insa cele datorate incorporarii fibrelor ceramice intr-o matrice metalica rezistenta la oxidare la temperaturi inalte. Aceste

materiale pot depasi in prezent actualul zid termic care limiteaza la circa 900° C utilizarea materialelor metalice in conditii de sollicitari mecanice mari in mediu oxidant.

Asa cum rezulta din figura 8, in prezent aceasta limita de 900° C, pentru materialele metalice, este atinsa doar de superaliajele pe baza de cobalt si nichel, otelurile aliate se situeaza la o limita mai joasa, de circa 600° C, iar aliajele de titan si cele de aluminiu la 350° C, respectiv 150° C, ceea ce reprezinta foarte putin, doar 1/6 din temperatura absoluta de topire a metalului de baza.

In numeroase aplicatii industriale, ar fi de dorit utilizarea unor materiale care sa permita atingerea unor temperaturi de functionare de 1200° C (spre exemplu in constructia turbinelor cu gaze) sau chiar 3000° pana la 5000° in constructiile aerospatiale.

Figura 8 – Rezistenta mecanica a diverselor materiale metalice in functie de temperatura

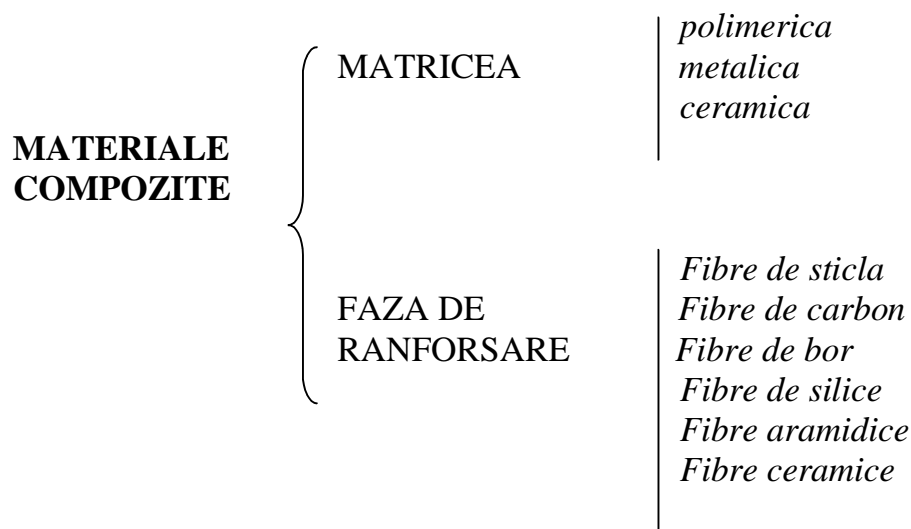


Urmarind astfel principalul criteriu de alegere a materialului matricei compozitului dupa temperatura de lucru, distingem 3 tipuri de materiale compozite durificate cu fibre: cu matrice polimerica (cu temperatura de lucru < 200° C), cu matrice metalica (cu temperatura de lucru < 600° C, cu exceptia superaliajelor pe baza de Ni si Co care pot depasi 900° C) si cu matrice ceramica (cu temperaturi de lucru ce pot sa depaseasca in multe situatii 2500° C).

Matricea indeplineste mai multe functiuni, printre care:

- ofera suportul si alinierea pentru fibrele sub sarcina;
- stabilizeaza fibrele contra buclarii si evita forfecarea dintre fibre;

Ranforsarea materialelor compozite se realizeaza cu fibre folosite ca atare sau sub forma de tesaturi si impletituri si cu particule macroscopice si microscopice in forma de sfera, fulgi, etc.



La alegerea materialului de ranforsare se iau in considerare: proprietatile lui si cerintele impuse de domeniul de utilizare, tehnologia de formare si influenta ei asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale compozitului, adeziunea la matrice, aspectul financiar si coeficientul de dilatare liniara pentru a preveni aparitia tensiunilor interne in compozit.

Fibrele de ranforsare maresc rezistenta la diferite solicitari mecanice si termice, rigiditatea compozitului si reduc fluajul si absorbtia de umiditate.

Ranforsarea materialelor compozite se face cu fibre continue (sau lungi), cu fibre discontinue (sau scurte) si cu filamente monocristaline (whiskers).

Fibrele continue confera materialului compozit valori maxime ale caracteristicilor mecanice. Fibrele scurte dau proprietati mecanice inferioare fata de fibrele continue, datorita raportului lungime/diametru nefavorabil, insa prezinta anumite avantaje la prelucrare si posibilitatea orientarii privilegiate.

In ultimii 5-10 ani a existat o preocupare permanenta pentru a mari eficienta ranforsarii, astfel ca proprietatile compozitului cu fibre scurte sa se apropie de cele ale compozitului ranforsat cu fibre continue, cu cel putin 90% din modul si 50% din rezistenta la intindere.

Eficienta ranforsarii cu fibre discontinue depinde de mai multi factori: alinierea in directia fortei principale, distributia uniforma a fibrelor, lungimea acestora si o adeziune puternica intre fibre si matrice.

Ranforsarea eficienta a fibrelor depinde in mare parte de propagarea sarcinii de la matrice, prin interfata, la fibre. Daca fibrele sunt prea scurte, mai mici decat o lungime critica L_c , atunci rezistenta materialului nu poate fi realizata integral. Lungimea critica este definita de relatia:

$$L_c = \sigma_t \Phi / 2 \tau_c$$

In care σ_t este rezistenta la intindere a fibrei, Φ este diametrul si τ_c este forta de forfecare la interfata matrice-fibra.

Pentru realizarea unei eficiente maxime a ranforsarii este necesar ca lungimea fibrei sa fie mai mare decat lungimea critica, iar legatura interfaciala sa fie puternica.

In tabelul 2 este prezentata lungimea critica pentru fibrele de sticla si fibrele de carbon incorporate in diferite matrici polimerice. Se observa ca in compozitele cu legatura interfaciala puternica, ca de exemplu sistemul din fibre de carbon sau fibre de sticla si matrice epoxidica, lungimea critica este mica.

Ranforsarea materialelor compozite cu whiskers-uri asigura materialului rezistenta la diferite solicitari mecanice si module mult mai mari in raport cu fibrele de aceeaasi compozitie chimica. Aceasta se explica prin raportul lungime/diametru foarte mare si prin perfectiunea structurii cristaline, care reduce la minimum influenta defectelor asupra rezistentei mecanice.

Tabelul 2 – Lungimea critica si raportul critic L_c / Φ

Material de ranforsare	Matrice	Lungime critica L_c , mm	Raport critic L_c / Φ
Fibre de sticla E	Polipropilena	1,78	140
Fibre de sticla E	Rasina epoxidica	0,43	34
Fibre de sticla E	Rasina poliesterica	1,27	100
Fibre de carbon AS 1	Rasina epoxidica	0,33	47
Fibre de carbon AS 1	Rasina epoxidica	0,42	60
Fibre de carbon AS 1	Policarbonat	0,74	106
Fibre de carbon AS 1	Policarbonat	0,35	50
Fibre de carbon AS 1	Rasina epoxidica	0,36	51

Termenul de whiskers se aplica filamentelor monocristaline cu diametre de 1-25 μm si raport de forma (lungime/diametru) de 100-15000, caracterizate printr-o anizotropie pronuntata a proprietatilor. In prezent se studiaza posibilitatile tehnologice de obtinere a fibrelor ultrasubtiri si ultrarezistente, denumite Cobweb Whiskers.

Pentru obtinerea materialelor compozite de inalta performanta utilizate la sfarsitul acestui secol, se folosesc fibre cu rezistenta si modul inalt, in principal fibrele de carbon, de

bor, de sticla si fibrele aramidice. Caracteristicile mecanice ale acestor fibre sunt prezente in tabelul 3, in comparatie cu materialele metalice (otel, aliaje de aluminiu si aliaje de titan).

Cele mai mari module de elasticitate apartin fibrelor de bor, de carbura de siliciu si de carbon, iar cea mai mare rezistenta la intindere corespunde fibrelor de carbon, de sticla R si de carbura de siliciu.

Ranforsarea materialelor compozite se poate efectua cu un singur tip de fibra sau prin combinarea a doua sau a mai multor tipuri de fibre diferite, intr-o matrice comuna. In ultimul caz se obtine un material compozit hibrid.

Exista diferite modalitati de combinare a fibrelor intr-o structura hibrida. Ele pot fi folosite in diverse straturi ale semifabricatului sau, uneori, in parti complet diferite ale aceluiasi element structural. Fibrele de tipuri diferite pot fi aglomerate impreuna cu un liant intr-un mat, tesute sau impletite impreuna in produse textile hibride. Materialele tip sandwich pot fi considerate compozite hibride.

Tabelul 3 – Compararea proprietatilor fibrelor de ranforsare cu cele ale materialelor conventionale

Material	Densitate ρ g/cm ³	Rezistenta la intindere σ , GPa	Modul de elasticitate E, GPa	Rezistenta Specifica σ/ρ , Mm	Modul specific E/ ρ , Mm
Fibre de bor, $\Phi = 100 \mu\text{m}$	2,57	3,5	400	0,136	15,5
Fibre de carbon:					
UHM	2,17	3,3	690	0,152	31,8
HM	1,86	3,5	400	0,188	21,5
IM	1,74	5,6	295	0,320	16,9
Fibre de sticla:					
E	2,54	2,4	71	0,095	2,8
R	2,55	4,4	86	0,172	3,4
Fibre aramidice	1,45	3,6	124	0,250	8,5
Fibre de SiC	3,00	3,9	400	0,130	13,3
Otel S 97 (similar cu 4340)	7,8	0,99	207	0,013	2,7
Duraluminiu	2,8	0,45	75	0,016	2,7
Aliaj de Ti DTD 5173 (similar cu Ti-6Al-4V)	4,5	0,93	110	0,021	2,4

Se stie ca materialele compozite obtinute cu fibre de bor sau de carbon cu modul inalt sunt susceptibile la distrugere prin impact, deoarece, spre deosebire de metale, ele nu pot absorbi energia inelastica prin curgere plastica, ci numai prin procese de fracturare. Fibrele de

bor si cele de carbon cu modul inalt necesita energii relativ mici pentru fracturare, spre deosebire de fibrele Kevlar, de fibrele de sticla E si de fibrele de sticla S. Combinarea acestora cu fibrele de carbon mareste rezistenta la impact si reduce, de asemenea, costul.

A. Materiale de armare sub forma de fibre

A.1. Fibre de bor

Acest material poate fi numit prima fibra de inalta rigiditate dintre “materialele avansate”, fiind obtinut pentru prima data in anul 1959 de firma Texaco (S.U.A.) pentru ranforsarea compozitelor de inalta performanta. Fabricarea fibrelor de bor cunoaste o evolutie rapida in anii '70, mai ales in SUA, impusa de necesitatile industriei aeronautice. Compozitele cu matrice epoxidica si fibre de bor au fost utilizate cu succes la executarea unor elemente de structura pentru avioanele americane militare F-14 si F-15.

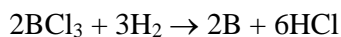
Acest material consta dintr-o fibra cu doua faze – un miez de sarma de tungsten pe care se depoziteaza un strat de bor. Acest proces de vaporizare este destul de costisitor si impreuna cu costul inalt al suportului din sarma tungsten face ca aceste fibre sa nu devina niciodata un material intr-adevar ieftin. Aceste fibre au proprietati excelente dar, judecand in termeni specifici, sunt mai putin folosite ca fibrele de carbon, care sunt mai ieftine si sunt de 10 ori mai subtiri in diametru decat primele.

Procedeul de formare a fibrelor continue de bor prin depunere chimica din faza de vapori este ilustrat in figura 9.

Procedeul consta in depunerea chimica a borului solid pe un substrat incalzit, intr-o atmosfera de hidrogen si de vapori de clorura de bor. Ca substrat se folosesc in prezent filamente de wolfram cu diametrul tipizat de 12,5 μm sau fibre de carbon cu diametrul de 33 μm . Inainte de a patrunde in camera de depunere, substratul este pretratat. Filamentele de wolfram sunt incalzite la 1200° C in atmosfera de hidrogen pentru reducerea oxizilor de la suprafata. In cazul folosirii fibrelor de carbon, acestea sunt acoperite cu un strat de carbon pirolitic de aproximativ 1 μm grosime, pentru a se elimina riscul ruperii lor in timpul procesului de depunere a borului.

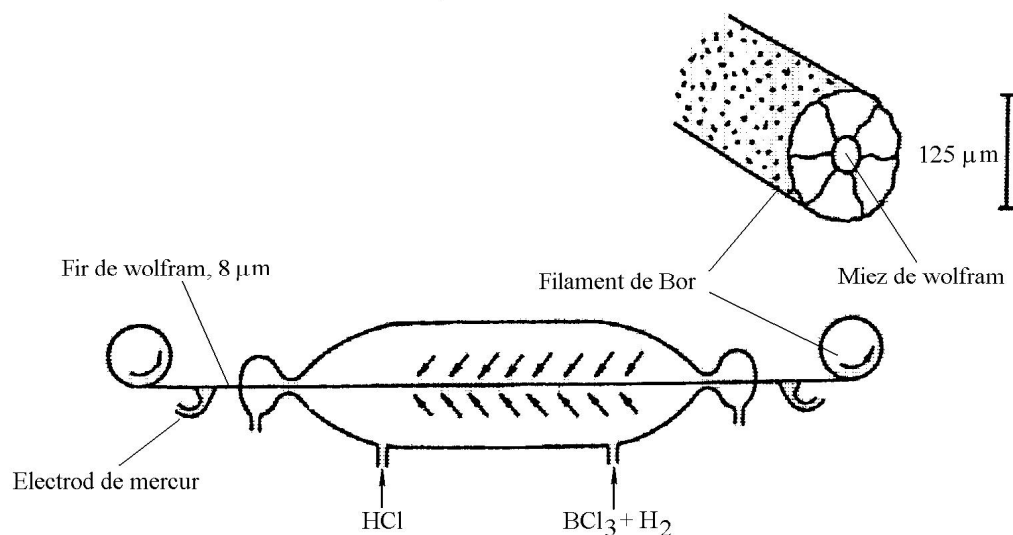
Filamentul de wolfram trece continuu prin reactorul de sticla, unde este incalzit electric la aproximativ 1150°C, intr-un amestec stoechiometric de vapori de clorura de bor si de

hidrogen. Borul solid, format prin urmatoarea reactie globala se depune pe suprafata fierbinte a substratului:



Pe masura ce firul de wolfram traverseaza reactorul, diametrul fibrei de bor creste, atingand in final 100-200 μm ., in functie de viteza de deplasare stabilita, ceilalti parametri ai reactorului fiind constanti. La iesirea din reactor, fibra de bor este infasurata pe un dispozitiv de bobinare.

Figura 9 – Reactor pentru obtinerea fibrelor de bor



Randamentul reactiei de depunere chimica a borului este foarte mic, de aceea se impune recuperarea clorurii de bor nereactionate.

Materia prima costisitoare (BCl_3 si W), cat si operatia de depunere a borului si de recuperare a clorurii de bor, contribuie la costul fibrei de bor foarte ridicat, in comparatie cu celelalte tipuri de fibre.

Pentru reducerea costului s-au cautat noi variante si, in primul rand, posibilitatea inlocuirii filamentului de wolfram cu un material mai ieftin.

Substratul trebuie sa indeplineasca anumite conditii, si anume: sa fie refractar, sa-si mentina caracteristicile mecanice la temperaturi mari, sa fie compatibil cu borul, sa nu fie atacat de amestecul de gaze din reactor, sa nu fie deficitar si sa fie cat mai putin costisitor. Wolframul indeplineste majoritatea acestor conditii, dar pe langa costul mare prezinta anumite inconveniente: densitate mare ($\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$) si expansiunea volumica in timpul procesului de depunere.

Pentru inlocuirea substratului de wolfram s-au testat si alte materiale, precum titanul sau tantalul si, in special, fibrele de carbon cu densitati mult mai mici si convenabile economic. Cercetarile intreprinse de firma Avco au condus la concluzia ca, datorita includerii miezului de carbon cu diametru mai mare ($\Phi = 33 \mu\text{m}$), fata de $12,5 \mu\text{m}$ diametrul firului de wolfram, este necesara o crestere corespunzatoare a diametrului fibrei de bor, astfel ca sa se mentina o cantitate echivalenta de bor in sectiunea transversala. Din acest motiv, profitul realizat in cazul fibrelor de bor cu miez de carbon, care au diametre mai mari, este relativ mic. Totusi s-a observat ca folosirea fibrelor de carbon ca substrat conduce la obtinerea unei rezistente la intindere mai mari.

In ceea ce priveste microstructura filamentului de bor, initial s-a considerat ca borul depus se gaseste in stare amorfa. Aceasta ipoteza initiala a fost ulterior inlaturata. In prezent, se stie ca invelisul de bor are o structura policristalina, β romboedrica, cu dimensiunile cristalelor extrem de mici, de aproximativ 20 \AA .

Morfologia suprafetei fibrelor de bor depinde de natura substratului. Fibrele B / C au o suprafata relativ neteda, produsa de nucleatia intamplatoare si densa a borului. Suprafata fibrelor B / W are un aspect caracteristic nodular, in stiulete de porumb. Aceasta microstructura a fibrelor B / W este asociata cu rezistenta mare la intindere.

Fibrele de bor au o compatibilitate foarte buna la matricea polimerica, dar slaba la matricea metalica (aliaje de titan si de aluminiu). La temperaturi mari, la interfata fibra-matrice metalica se produc fenomene de difuzie si interactiuni chimice, care conduc la formarea unui strat fragil de boruri, a carui grosime creste in timp si care reduce adeziunea interfaciala. De aceea fibrele de bor, in special cele destinate ranforsarii materialelor metalice, se acopera cu un strat protector de nitrura de bor (BN), carbura de siliciu (SiC) sau carbura de bor (B_4C), cu rol de bariera de difuzie.

Fibrele de bor acoperite cu SiC au fost produse de firma United Air Craft din SUA sub denumirea comerciala de Borsic.

Modificarea suprafetei fibrelor de bor prin acoperire cu SiC, BN sau B_4C contribuie si la imbunatatirea caracteristicilor mecanice si a rezistentei la temperatura.

Fibrele continue de bor au diametrele tipizate de 100 , 140 si $200 \mu\text{m}$. Fibrele B/W au densitati de aproximativ $2,6 \text{ g/cm}^3$ fata de $2,3 \text{ g/cm}^3$ densitatea fibrei B/C.

In tabelul 4 sunt prezentate unele proprietati mecanice esentiale ale fibrelor de bor netratate, ale celor decapate chimic si ale fibrei Borsic.

Fibrele de bor combina rezistentele exceptionale la compresiune, intindere si oboseala cu modulul mare de elasticitate Young si cu densitatea mica. Ele au o rezistenta la intindere care depaseste 3,45 GPa si un modul de 400 GPa.

Rezistenta fibrei de bor este determinata de distributia statistica a defectelor create in timpul proceselor de depunere chimica. Cele mai insemnate defecte sunt: golurile din apropierea interfetei dintre substrat si invelisul de bor, incluziunile de impuritati, fisurile radiale, cristalele de dimensiuni mari favorizate de microvariatiile de temperatura din timpul depunerii si de cresterea nodulara regulata.

Tabelul 4 – Proprietatile fibrelor de bor

Material	Diametru μm	Densitate g/cm^3	Rez. la intindere GPa	Modul de elasticitate GPa
Fibre B/W decapate	-	2,64	4,2	420
Fibre B/W (CMC-Avco)	100-140- 200	2,6-2,7	3,2-3,45	420
Fibre B/C (SNPE)	100-140	2,5	3,8	420
Fibre B/C	100-200	2,3	5,0	400
Fibre B/W prelucrate prin oxidare chimica	100-200	2,6	5,5-7	400
Fibre Borsic (CMC)	100-140	2,6-2,7	3,0	400

Fibrele de bor sunt materiale fragile, a caror rupere intervine in domeniul deformatiilor elastice. Diagrama forta-deformatie indica o dependenta liniara la temperatura camerei, mentinuta pana la 600° C. La temperaturi si solicitari mecanice mari, fibrele de bor prezinta o comportare neelastica, care poate fi explicata prin existenta invelisului de bor neelastic si a miezului de wolfram elastic.

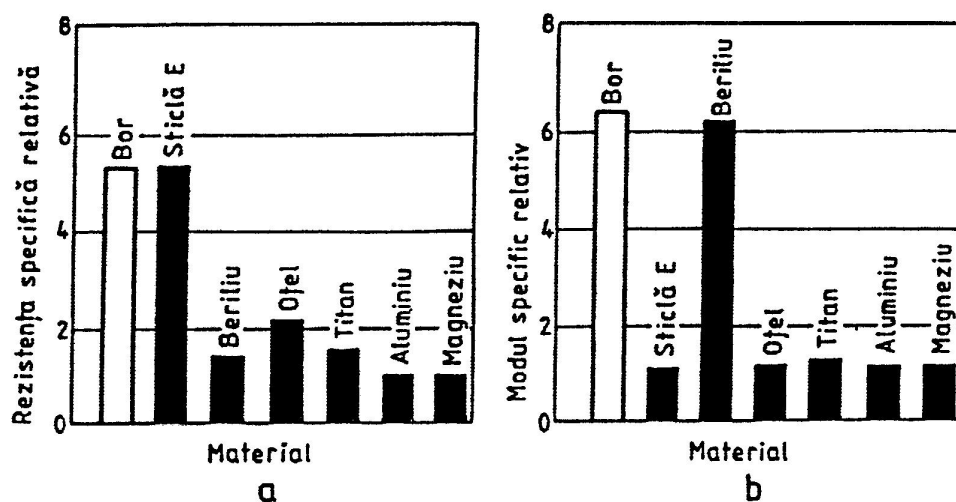
Valoarea rezistentei la intindere scade la temperaturi mari. In aer si la temperaturi sub 500° C, pe suprafata fibrei de bor se formeaza o pelicula de oxid protector. Rezistenta medie de rupere la intindere axiala, la temperatura de 500° C, reprezinta 60% din valoarea initiala (la temperatura camerei). La temperaturi peste 500° C, cand pelicula de oxid este indepartata continuu, se observa o scadere brusca a rezistentei, care tinde spre zero, la 700° C. Fibrele Borsic au o comportare mecanica mai buna la temperaturi peste 500° C. La 700° C, rezistenta la intindere a acestor fibre reprezinta aproximativ 60% din valoarea ei la temperatura camerei.

Rigiditatea fibrelor de bor este foarte mare. Modulul de elasticitate Young, la temperatura camerei, este de 400-420 GPa, dar scade la temperaturi inalte. De exemplu, la

650° C si 800° C, modulul se reduce la 240 si respectiv 220 GPa. Fibra de bor are un modul de elasticitate la indoire de 400 GPa si un modul de forfecare de 170-177 GPa.

Comparativ, rezistenta specifica la intindere si modulul de elasticitate ale fibrelor de bor sunt mult mai mari decat ale altor materiale metalice sau nemetalice folosite uzual in constructia aeronavelor – vezi figura 10.

Figura 10 – Rezistenta specifica relativa (a) si modulul specific relativ (b) a borului fata de alte materiale metalice sau nemetalice.



Rezistenta la oboseala a fibrelor de bor este exceptionala. Testele de oboseala statica, sub sarcina de 83% din tensiunea de rupere la intindere, nu indica fenomenul de oboseala dupa 3700 ore.

La utilizarea fibrelor de bor este necesar sa se tina cont si de deficientele lor, si anume: costul foarte ridicat, fragilitatea si duritatea mare (9 pe scara Mohs). Fiind fragile, fibrele de bor au o rezistenta redusa la soc. Duritatea mare a fibrelor de bor, desi asigura protectia la eroziune a materialului compozit final, ingreuneaza prelucrarea mecanica, care necesita instrumente speciale, din aliaje dure sau diamant. Flexibilitatea mica, determinata de modulul de elasticitate inalt, dar si de diametrul mare face dificila prelucrarea in forme complicate.

Prin combinarea fibrelor de bor cu fibre mai putin costisitoare, cum sunt fibrele de carbon, se realizeaza un raport performanta / cost mult mai avantajos. Pe de alta parte, inlocuirea intr-o proportie mica a fibrelor de sticla cu cele de bor, intr-un material compozit hibrid, imbunatateste semnificativ caracteristicile mecanice ale acestuia. De exemplu, inlocuirea a numai 8% din volumul de fibre de sticla cu fibre de bor, intr-un compozit unidirectional cu matrice epoxidica mareste rezistenta la incovoiere de 2,5 ori si modulul de elasticitate longitudinal de 3 ori.

Materialele compozite cu matrice epoxidica sau metalica sunt utilizate la executarea unor elemente de structura ale avioanelor comerciale si militare (ca longeroane, voleti, panouri de fuselaj, etc.) si ale elicopterelor. Folosirea acestor compozite in constructia avioanelor americane F-14 si F-15 a cunoscut un mare succes. Astfel, pentru productia fiecarui avion s-au folosit 66 kg, respectiv 98 kg de filamente de bor. Utilizarea acestor materiale in constructia de avioane a dovedit faptul ca acestea contribuie la marirea duratei de serviciu a componentelor structurale critice.

Pentru a reduce costul, fibrele de bor au fost combinate cu fibre de carbon sau cu fibre de sticla, in compozitele folosite pentru suprafetele elementelor structurale mai putin solicitate ale aeronavelor Mirage 2000 si ale bombardierului B1 ceea ce reprezinta exemple de utilizare a compozitelor hibride cu fibre de bor si fibre de carbon in matrice epoxidica, compozite hibride care sunt din ce in ce mai mult implementate tehnologic. Materialele compozite epoxidice cu fibre de bor au patruns si in domeniul sportului, fiind folosite pentru undite de pescuit si rachete de tenis de performanta.

A.2. Fibre de sticla

Sticla este cunoscuta inca din antichitate. In secolul al XVII-lea fizicianul englez Robert Hooke a descris primele experimente cu filamente din fibre de sticla. Un secol mai tarziu, René Antoine Ferchault de Réaumur a prezis prelucrarea fibrelor de sticla in tesaturi pliabile. In 1931 a inceput producerea si comercializarea fibrelor de sticla destinate initial izolatilor electrice la temperaturi mari, in cadrul primei fabrici de fibre de sticla, ce a fost construita in 1930 la Glasgow (Anglia).

Combinatia fibrelor de sticla cu rasini poliesterice si, mai tarziu, cu rasini epoxidice a insemnat primul pas in fabricarea materialelor compozite cu proprietati mecanice superioare. Materialul compozit cu matrice epoxidica si fibre de sticla a fost folosit in 1943 la executarea fuselajului unui avion de lupta. Dupa 1949 aria de folosire a acestor materiale s-a extins la aviatia civila, transporturi si constructii. Si la noi in tara se produc in prezent poliesteri armati cu fibre de sticla pentru constructii.

Fiind disponibile intr-o mare varietate de forme, fibrele de sticla sunt de obicei folosite in domenii variate de aplicatii, de la vasele de presiune cu filament pentru motoarele de racheta pana la componente simple, precum carena diverselor ambarcatiuni navale.

Sticla este un material solid, amorf, obtinut prin racirea rapida a topiturii compusilor oxidici sub temperatura de topire (proces denumit subracire), pentru a preveni cristalizarea.

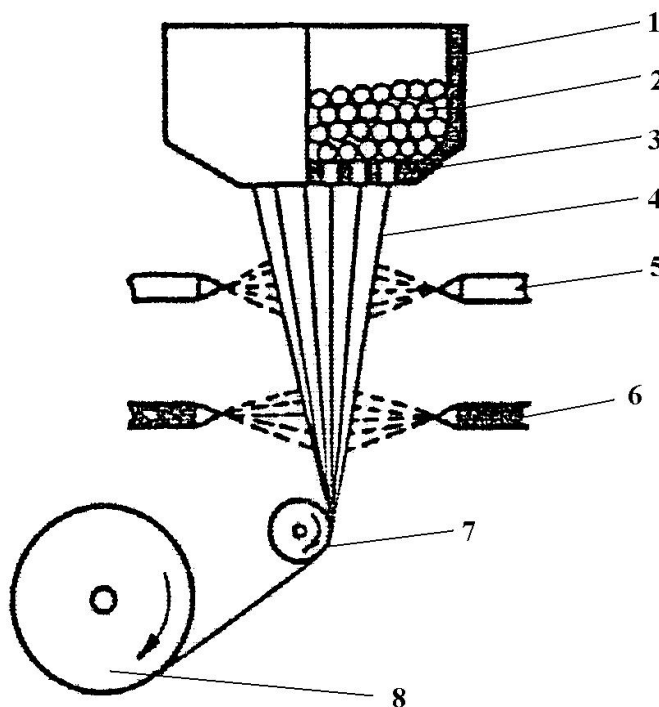
Materia prima pentru fabricarea fibrelor de sticla este foarte variata. Uzual se foloseste un amestec de nisip, calcar, acid boric si fondanti, a carui compozitie determina proprietatile sticlei.

Fibrele de sticla se fabrica prin trei procedee importante:

- *dispersarea unui jet de sticla topita, sub forma de fibre prin centrifugare;*
- *dispersarea prin suflare cu aer comprimat sau gaze fierbinti;*
- *tragerea fibrelor prin filiere;*

Ultimul procedeu se aplica de obicei pentru obtinerea fibrelor de sticla continue. Instalatia de fabricare este prezentata schematic in figura 11.

Figura 11 – Tragerea filamentelor continue de sticla: 1 – cuptor filiera pentru topirea sticlei; 2 – bile de sticla; 3 – filiera; 4 – fibre de sticla; 5 – sistem de racire a filamentelor de sticla; 6 – sistem de aplicare a tratamentului plastic pe suprafata filamentelor; 7 – dispozitiv de asamblare a filamentelor de sticla; 8 – dispozitiv de bobinare a fibrelor de sticla;



Sticla este topita intr-un cuptor de tip vana, prevazut la partea inferioara cu una sau mai multe placi filiere, care in mod normal au 102 sau 104 orificii. Filamentele de sticla care ies din orificii sunt racite rapid prin convecție si radiatie si apoi sunt inmanunchiate cu un ancolant. Fibra formata este bobinata pe un tambur care se roteste cu viteza mare, apoi este

uscata. Imediat dupa obtinere, filamentele de sticla sunt supuse unor tratamente de finisare temporara si permanenta.

Diametrul filamentelor de sticla este controlat prin viscozitate si prin temperatura de topire. Diametrul tipizat al filamentelor de sticla variaza intre 0,8 si 19 μm . Lungimea standardizata a fibrelor de sticla taiate este de 3, 6, 12, 25 sau 50 mm.

Filamentele de sticla transformate in *roving*, *yarn* si *mat* (*roving* – ansamblu de fire de baza paralele, sau de filamente paralele fara rasucire; *yarn* – fascicol continuu format din mai putin de 10000 filamente, care pot fi usor impletite pentru a putea fi manipulate fara a se distruge fascicolul; *mat* – un produs din fire de baza tocate sau discontinue aranjate intamplator si fixate cu un liant) sunt supuse unui tratament de finisare permanenta, prin tratare cu agent de finisare, care contine un polimer peliculogen, un lubrifiant, un aditiv antistatic si un agent de cuplare, de obicei un organosilan bifunctional.

Polimerul (alcool polivinilic, poliacetat de vinil, rasina epoxidica, etc.) uneste filamentele de sticla si formeaza o pelicula care le protejeaza de distrugerea prin abraziune. Lubrifiantul, deseori un ulei vegetal, micsoreaza coeficientul mare de frecare al fibrelor, reducand uzura. Agentul de cuplare asigura compatibilitatea dintre fibra si matrice. Aditivul antistatizant previne si reduce incarcarea electrostatica de suprafata.

Exista mai multe tipuri de sticla, diferite dupa compozitia oxidica, care le imprima proprietati fizice si chimice diferite. In tabelul 5 se prezinta compozitia chimica si proprietatile fibrelor corespunzatoare diferitelor tipuri de sticla.

Sticla A este tipul cel mai raspandit (procent mare de SiO_2), fiind utilizat la fabricarea recipientelor din sticla si a geamurilor. Ea rezista bine la acizi, insa datorita continutului mare de oxizi alcalini (14%) este sensibila la actiunea apei, iar caracteristicile dielectrice sunt defavorizate.

Fibrele de sticla C, cu o rezistenta chimica remarcabila, sunt folosite mai ales pentru obtinerea materialelor compozite, destinate conditiilor de exploatare in medii agresive.

Sticla D are un continut mare de oxid de bor si unul foarte mic de oxizi alcalini si alcalino-pamantosi. Aceasta compozitie asigura o rezistenta termica mare si proprietati electrice foarte bune. Are constanta dielectrica foarte mica ($\epsilon = 3,85$) apropiata de cea a sticlei de quart.

Sticla E, pe baza de borosilicat cu alcalinitate mica, imbina stabilitatea la umiditate cu proprietatile electroizolante bune si rezistenta mecanica mare. Fibrele de sticla E sunt cel mai

frecvent folosite la ranforsarea polimerilor si la realizarea izolatilor electrice. Sticla E este insa susceptibila la degradare in medii puternic alcaline si acide.

Sticla ECR asociaza caracteristicile electrice bune ale sticlei E cu rezistenta chimica mare, mai ales la acizi, a sticlei C.

Sticlele S si R, varianta americana si respectiv europeana a unei sticle pe baza de silicat de aluminiu si de magneziu, au o rezistenta mecanica inalta si comportare excelenta la umiditate. Fibrele de sticla S, S-2 si R sunt folosite la ranforsarea polimerilor destinati industriei aeronautice, aerospatiale si pentru unele aplicatii militare. Fibra de sticla S este avantajoasa cand se cer performante inalte, iar fibra S-2 pentru un raport avantajos cost moderat / performanta.

Sticla T introdusa recent de firma Nittobo Boreki are caracteristici mecanice si termice superioare sticlei E si anume: o rezistenta la intindere mai mare cu 16% si un coeficient de dilatare termica mai mic cu 40%.

Pentru aplicatii speciale s-au fabricat si alte tipuri: sticla M, cu modul inalt (110-140GPa) necomercializata datorita continutului de oxid de beriliu cu toxicitate mare, sticla pe baza de oxid de plumb pentru protectia la radiatiile ionizante si sticla pe baza de oxid de litiu, transparenta la radiatiile X. Pentru ranforsarea polimerilor prezinta interes mai ales fibrele de sticla E, S, R si ECR.

Toate tipurile de sticla au structura macromoleculara, cu retele spatiale, dezordonate, in care unitatea structurala este $[\text{SiO}_4]$ cu aranjament tetraedric. In retea, tetraedrele sunt unite prin varfuri prin puncti Si-O. In sticlele alumino-silicatice, unii atomi de siliciu din retea tridimensionala sunt inlocuiti prin atomi de aluminiu. Oxizii modificatori de retea (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO , PbO) sunt dispusi statistic in retea. Cationii modificatorilor se leaga ionic de unii atomi din varfurile tetraedrelor.

Tabelul 5 – Compozitia, diametrul si proprietatile fibrelor de sticla
 (* totalul acestor compusi este 4%; ** totalul acestor compusi este 2,4%)

Caracteristici	UM	A	C	D	E	ECR	S	R
Compozitie	%							
SiO ₂		72	65	73	55,2	61	65	60
Al ₂ O ₃		2,5	4	*	14,8	11	25	25
B ₂ O ₃		0,5	5	23	7,3	**	-	-
MgO		0,9	3	*	3,3	3	10	6
CaO		9,0	14	*	18,7	22	-	9
Na ₂ O		12,5	8,5	*	0,3	0,6	-	-
K ₂ O		1,5	-	*	0,2	**	-	-
Fe ₂ O ₃		0,5	0,5	-	0,3	**	-	-
F ₂		-	-	-	0,3	-	-	-
Diametru	μm	-	3,81-5,05	5,08-6,32	7,62	-	7,62	-
Densitate	g/cm ³	2,46	2,50	2,14	2,55	2,62	2,48	2,55
Rezistenta la intindere:	GPa	3,10	3,10	2,50	3,45	3,63	4,59	4,40
- filament		2,76	2,35	-	2,40	-	3,91	3,1
- roving								
Modul de intindere	GPa	69	74	55	72	72,5	85	86
Alungire	%	3,6	4,8	-	3,37	-	5,7	5,2
Duritate Mohs	-	-	6,5	-	6,5	-	6,5	-
Coeficient termic de dilatare	10 ⁻⁶ / K	7,8	8	2-3	-	5	3-4	-
Caldura specifica:	Kj/kg K	-	0,78	-	0,81	-	0,74	-
- la 23 °C		-	0,90	-	1,03	-	-	-
- la 200 °C								
Temperatura de topire	°C	1140	-	-	-	1400	-	-
Indice de refractie	-	1,52	1,537	-	1,56	-	1,53	-
Constanta dielectrica	-	6,9	6,9	3,85	6,11	6,5	5,3	6,2
Rezistivitate de volum	10 ¹⁵ Ωm	-	-	-	0,41	-	4,2	-
Rezistivitate de suprafata	10 ¹³ Ωm	-	-	-	0,91	-	0,89	-

Deși în sticlele silicatică se întâlnesc diferite tipuri de legături chimice, preponderentă este legătura covalentă, ceea ce determină valorile mari ale rezistenței mecanice.

Caracteristicile mecanice ale fibrelor de sticlă se înrăutățesc o dată cu creșterea temperaturii. Rezistența la întindere a fibrei de sticlă scade rapid la temperaturi peste 250° C. Sub acest aspect, fibrele de sticlă S și R au o comportare mai avantajoasă, scăderea cu temperatura a rezistenței menținându-se redusă până la temperaturi mai mari.

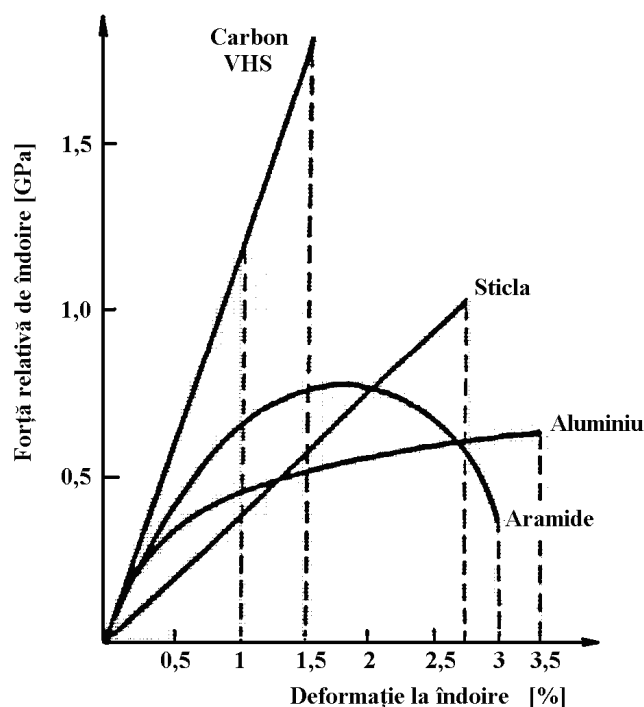
Umiditatea influențează negativ rezistența mecanică a sticlei masive și a celei sub formă de fibre. Măsurarea rezistenței unui filament individual de sticlă la temperatura azotului lichid, la care influența umidității este minimalizată, indică o creștere de 50-100% față de valoarea măsurată la temperatura camerei, în aer, cu o umiditate relativă de 50%. Aceasta se explică prin microfisurile existente de obicei la suprafața sticlei, care nu pot fi eliminate total în procesul de fabricație. Microfisurile constituie puncte de concentrare a tensiunilor. La atingerea unei tensiuni critice, sub sarcină constantă și în mediu umed, microfisurile se propagă rapid și conduc la rupere. Astfel, fibra se rupe după o perioadă de timp sub sarcină, iar timpul de rupere este mai redus la un nivel mai ridicat de tensiune. Fenomenul este cunoscut sub numele de oboseală statică.

Modulul de elasticitate Young al fibrelor de sticlă variază în funcție de compoziție de la 69 GPa (pentru sticlă A) la 86 GPa (pentru sticlele R și S). Dacă fibra este supusă unui tratament termic de încălzire pentru compactizarea structurii moleculare, atunci modulul crește. De exemplu, modulul fibrei de sticlă E crește de la 72 GPa la 84,7 GPa.

Valoarea mică a modulului de elasticitate avantajează flexibilitatea fibrei. S-a observat că fibrele de sticlă sunt mai puțin susceptibile la fisurare decât fibrele de carbon cu modul de elasticitate înalt. Aceasta comportare este evidentă în figura 12 care prezintă diagrama efort-deformație la îndoirea unui material compozit unidirecțional, cu matrice epoxidică și cu diferite fibre de răforsare (fibre de carbon, de sticlă și aramidice) în comparație cu aluminiul.

Toate tipurile de sticlă sunt supuse într-o măsură mai mare sau mai mică acțiunii apei, inclusiv umidității atmosferice. Atacul începe prin adsorbția apei la suprafața sticlei, urmată de schimb ionic prin difuzie și apoi de hidroliză silicatilor, ceea ce determină formarea de grupe Si-OH superficiale. Dacă în rețeaua silicatică a sticlei există și atomi de aluminiu sau de bor, la suprafața sa apar și grupe Al-OH și B-OH. Cationii monovalenți, Na⁺ și K⁺ pot înlocui ușor ionii H⁺ din grupele Si-OH de la suprafața sticlei. Reacțiile de schimb ionic pot modifica reactivitatea suprafeței.

Figura 12 – Curba forta-deformatie la indoirea compozitului epoxidic cu diferiti agenti de ranforsare (compozit unidirectional) comparata cu aceeasi curba pentru aluminiu.



Cantitatea de apa adsorbita la suprafata sticlei depinde de compozitia chimica a acesteia. Sticlele care nu contin oxizi alcalini sunt mai rezistente la actiunea apei decat celelalte tipuri.

Rezistenta fibrelor de sticla la acizi, baze si saruri este prezenta in tabelul 6. Se observa ca rezistenta depinde de compozitia sticlei, de natura agentului agresiv si de timpul de expunere. Sticla E este in mod special susceptibila la atacul solutiilor acide de concentratie 0,01N – 10N.

Tabelul 6 – Rezistenta chimica a fibrelor de sticla

Material	Rezistenta chimica (pierderi, %)								
	H ₂ O		HCl 10%		H ₂ SO ₄ 10%		Na ₂ CO ₃ 1%		NaOH 10%
	24 h	168 h	24 h	168 h	24 h	168 h	24 h	168 h	168 h
Sticla E	0,7	0,9	42	43	39	42	2,1	2,1	20
Sticla S	0,5	0,7	3,8	5,1	4,1	5,7	2,0	2,1	66
Sticla C	1,1	2,9	4,1	7,5	2,2	4,9	24	31	-

Folosirea fibrelor de sticla la obtinerea materialelor compozite structurale se bazeaza pe rezistenta specifica mare, usurinta de prelucrare textila si costul mic in comparatie cu ale celorlalte tipuri de fibre.

Alegerea fibrelor de sticla ca materiale de ranforsare nu este insa posibila in aplicatiile care impun materialului un modul inalt, ca necesitate majora. Exista insa posibilitatea imbunatatirii rigiditatii prin combinarea fibrelor de sticla cu fibre cu modul inalt, ca: fibre de carbon, fibre de bor, fibre de Kevlar.

Proprietatile compozitelor depind de fractia de volum a fibrelor, de modelul tesaturii si de distributia fibrelor in directia urzelii. Compozitele ranforsate cu fibre de sticla aliniate paralel unele fata de altele au rezistenta mecanica si rigiditatea maxime in directia alinierii. Daca distributia fibrelor variaza intre 0° si 90° , rezistenta mecanica variaza proportional.

Materialele compozite polimerice cu fibre de sticla au patruns practic in toate domeniile tehnicii si ale vietii moderne, fiind, in prezent, cel mai frecvent utilizate. Din productia totala anuala de materiale de ranforsare, consumate pentru obtinerea compozitelor in 1990, fibrele de sticla detin primul loc, cu 1280×10^3 t/an, fata de 3600 t/an de fibre aramidice continue, 3300 t/an de fibre de carbon continue, cateva t/an de fibre ceramice (SiC si Al_2O_3) si fibre de bor.

A.3. Fibre aramidice (Kevlar)

Dintre fibrele sintetice cu proprietati mecanice deosebite, a caror utilizare s-a impus in ultimii ani in industrie, retine atentia fibra Kevlar, a carei structura chimica este cea a unei poliamide aromatice, in care peste 85% din gruparile amidice sunt legate de doua inele aromatice p-fenilenice.

Cunoscute si sub denumirea de fibre aramidice, ele au fost introduse pe piata comerciala in anul 1972 de catre firma Du Pont sub denumirea comerciala de Kevlar, sub trei forme de baza:

- a) Kevlar destinat ranforsarii cauciucului la anvelope, furtunuri, curele;
- b) Kevlar 29, cu aceleasi proprietati fizice generale (cu valoarea modulului de 70 GPa), dar prezentat astfel incat sa poata fi folosit drept cablu, franghie sau tesatura pentru chingi;
- c) Kevlar 49, fibra cu cel mai inalt modul de elasticitate (124 GPa), destinat ranforsarii maselor plastice in aviatie la vehicule spatiale, la articole electrice, sportive, etc.

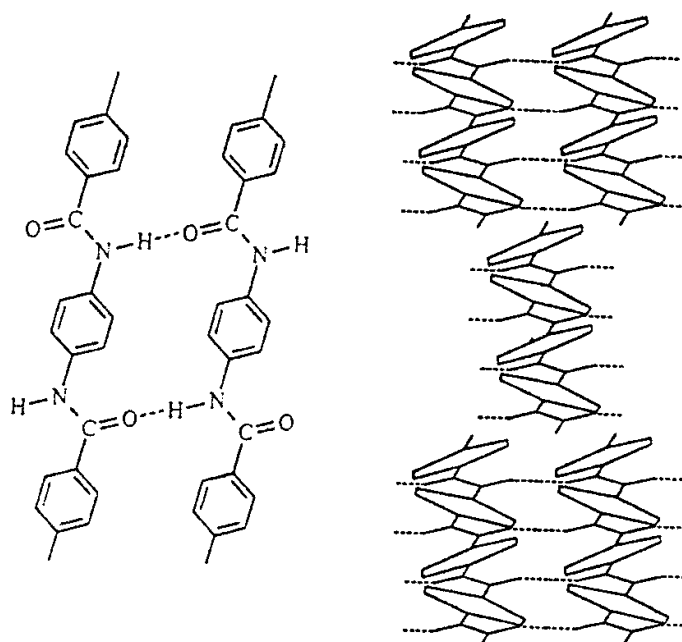
Ulterior, aceste fibre au fost fabricate si in Olanda de firma Enka Glanzstoff, sub denumirea de HM-50.

Structura chimica a fibrelor aramidice (Kevlar) este prezentata in figura 13. Dupa cum se observa, catenele macromoleculare rigide sunt puternic orientate pe directia axei

longitudinale, iar între catene se formează un număr însemnat de legături de hidrogen. Diferența însemnată dintre forța legăturilor covalente din catena de bază și a celor transversale (legături de hidrogen) este responsabilă de anizotropia proprietăților mecanice ale fibrelor Kevlar.

Prezența inelelor aromatice în catena de bază induce o rigiditate ridicată a catenelor și determină o stabilitate chimică și termică ridicată. La aceasta contribuie și structura liniară a macromoleculelor, care permite o împachetare avansată a acestora și un grad ridicat de cristalinitate.

Figura 13 – Structura fibrelor aramidice



Comparată cu alte fibre organice, fibra Kevlar 49 este de 3 ori mai rezistentă. Modulul ei de elasticitate este mai mare decât al nylonului cu mai mult de un ordin de mărime și de nouă ori mai mare decât al Dacronului (politereftalat de etilenglicol). Ea posedă rezistență mare la flacără și la temperaturi ridicate, precum și la solvenți organici, carburanți și lubrifianți. În același timp trebuie arătat că densitatea Kevlarului este aproximativ aceeași cu a celorlalte fibre organice.

Comparat cu fibra de sticlă, Kevlarul are un modul de elasticitate dublu și o densitate mai mică cu ~ 40%. Comparativ cu fibra de carbon, are modulul ceva mai mic dar este mult mai ușor.

Analizand datele tabelului 7 se observa ca fibra Kevlar 49 prezinta 2 valori ale rezistentei la tractiune care sunt functie de modul de tratare. Aceasta deoarece proprietatile ei unice o fac utila in diferite sectoare industriale: cand este folosita ca fibra textila neimpregnata, aceasta valoare a rezistentei este mai mica, dar cand fibra este impregnata, rezistenta ei la tractiune creste.

Tabelul 7 – Comparatie intre proprietatile diferitelor fibre

Material	Kevlar 49	Nylon	Dacron 68	Grafit	Sticla
Rez. la tractiune (MPa)	2760-3620	990	1120	2760	2410
Modulul Young (MPa)	124000	5500	13800	221000	69000
Elongatie la rupere (%)	2,5	18,3	14,5	1,25	3,5
Densitate (g/cm ³)	1,44	1,14	1,38	1,75	2,25

Daca se compara raportul rezistenta mecanica/greutate pentru materialele comerciale existente, rezulta ca valoarea cea mai ridicata a acestui raport se intalneste la Kevlar 29 si Kevlar 49.

In Figura 14 este reprezentata rezistenta specifica la tractiune (rezistenta la tractiune / densitate) in functie de modulul specific (modul / densitate) a catorva materiale.

Fibrele aramidice stau la baza obtinerii unei game foarte largi de materiale compozite. Acest lucru este determinat de faptul ca fibrele aramidice se pot utiliza sub diverse forme (fibre continue, fibre scurte, etc.), in combinatie cu diferite tipuri de matrici polimerice (termoreactive, termoplastice, etc.).

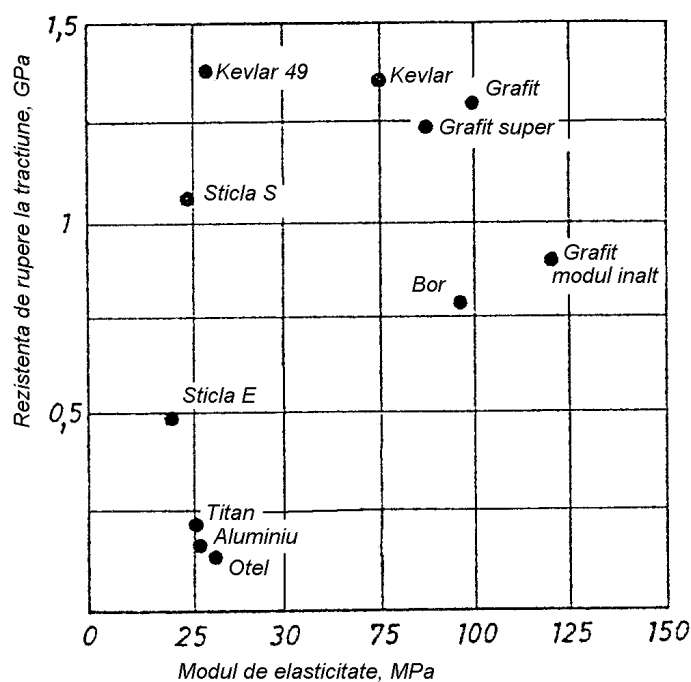
Rezultate interesante se obtin in cazul compozitelor hibride, care utilizeaza alaturi de fibre aramidice si fibre de carbon. In Tabelul 8 se prezinta proprietatile unor compozite hibride pe baza de fibre Kevlar – fibre de carbon (Thornel 300) si rasini epoxidice.

Tabelul 8 – Proprietatile compozitelor unidirectionale hibride cu fibre Thornel 300 – Kevlar 49 in matrice epoxidica (continut de fibre de 60%vol.)

Proprietate	Raportul fibrelor Thornel 300 / Kevlar 49			
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	0 / 100
Densitatea, g / cm ³	1,6	1,56	1,51	1,35
Modul de intindere, GPa	145	120	108	77
Rez. limita la intindere, MPa	1565	1282	1213	1262
Rez. limita la compresie, MPa	1007	938	688	286
Rez. limita la flexiune, MPa	1606	1358	1103	634
Rez. la forfecare, MPa	91	76	56	49

Fibrele aramidice sunt destinate obtinerii unor materiale compozite de inalta performanta, utilizate in tehnica aerospatiala, in tehnica militara (casti, veste antiglont, elemente pentru avioanele de lupta, etc.), in tehnica sportiva, in industria automobilelor (cord pentru anvelope, curele de siguranta, furtunuri, etc.), in marina (echipamente speciale pentru iahturi si nave maritime).

Figura 14 – Rezistenta de rupere la tractiune si modulul de elasticitate pentru cateva materiale



In aeronautica, Kevlar 49 se utilizeaza in special sub forma de compozit obtinut prin impregnarea cu rasini. Tehnicile de obtinere a compozitelor pe baza de Kevlar se aseamana cu cele specifice compozitelor pe baza de fibre de sticla.

Intr-o prima treapta are loc obtinerea rovingului, care reprezinta un ansamblu de fire de baza paralele, fara o rasucire anume. In functie de tehnicile de prelucrare ulterioara, se produc mai multe tipuri de roving. Pentru obtinerea de tevi, tuburi si fittinguri se foloseste rovingul pentru infasurare.

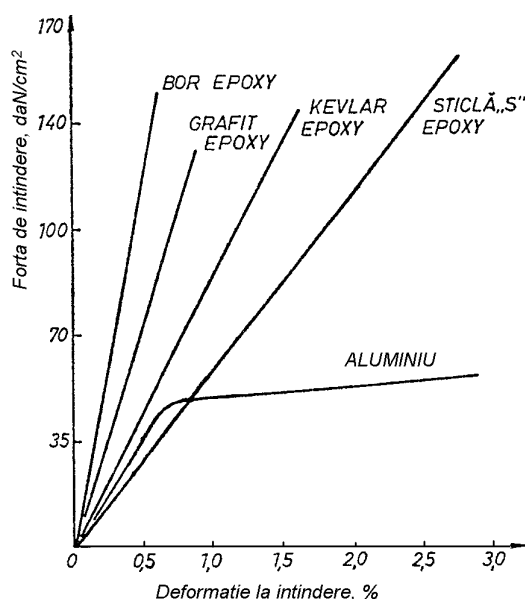
Rovingul de impregnare cu rasini fenolice si rasini poliesterice sta la baza materialului compozit folosit in interiorul cabinelor avioanelor, compartimentelor bagajelor, garniturilor de etansare, carcaselor pentru aparatura, captuselilor de carlinga, suportilor de antena, placilor de control ale eleroanelor, la podeaua compartimentului pentru pasageri, etc.

Pana in prezent, in industria aeronautica, Kevlar 49 a fost folosit numai in structura secundara a avioanelor dar cercetarile si testele efectuate indreptatesc speranta ca avioanele viitorului vor contine composite cu kevlar si in structura primara.

Astfel, un avion tip L-1011 (pentru testare) include 1132 kg Kevlar 49 si economiseste 362,4 kg greutate fata de avionul construit cu materiale conventionale.

In figura 15 este prezentata variatia deformatiei la intindere in functie de efortul care provoaca intinderea pentru o serie de composite unidirectionale cu 60% vol. fibre pe baza de bor, grafit, Kevlar 49 si sticla S si pentru aluminiu.

Figura 15 – Variatia deformatiei la intindere in functie de efortul care provoaca intinderea pentru o serie de composite unidirectionale cu 60% vol. fibre de bor, grafit, Kevlar 49, sticla S si aluminiu.



Se observa ca compositele pe baza de rasini epoxi prezinta o variatie liniara in contrast cu aluminiul care este un material tipic ductil.

In foarte multe cazuri s-au folosit composite hibride atat cu fibre de sticla si Kevlar cat si cu fibre de carbon si Kevlar. Aceste composite hibride prezinta si proprietati deosebite in functie de proportia de Kevlar si sunt utilizate in aceleasi domenii ca si compositele de baza.

Kevlarul se poate folosi sub forma de compozit la realizarea fetelor in structurile sandwich, asigurandu-se o rezistenta mecanica deosebita.

In ceea ce priveste variatia proprietatilor mecanice, in functie de umiditatea mediului in timp ea este comparabila cu variatia acestor proprietati la compozitele pe baza de fibre de carbon si fibre de sticla.

Studiile actuale asupra compozitelor cu Kevlar aduc informatii asupra conductibilitatii lor termice si fonice, comportarea la lumina ultravioleta, efecte fiziologice, modificarea suprafetei fibrei si schimbarile fizice si chimice ale polimerului de baza in diferite conditii de utilizare. De asemenea, se intreprind numeroase studii privind aderenta rasilor la suprafata fibrei.

Desi Kevlarul a fost introdus in anul 1972 cu o capacitate totala de productie de 45300 kg/an, productia la inceputul anilor '90 s-a extins la ~ 30 000 t / an.

O serie de producatori incearca introducerea materialelor cu Kevlar si in alte domenii decat cel aeronautic.

Se pot produce o gama variata de piese pentru autovehicule (amortizoare, bare de protectie, cadre pentru ferestre, carcase pentru ventilator). Costul ridicat al finisajelor de inalta calitate precum si limitarea aplicarii compozitelor in timp la temperaturi ridicate si dificultatea efectuarii unui control calitativ adecvat a condus la multa prudenta in cazul introducerii unor compozite noi.

Fibra Kevlar, datorita proprietatilor mecanice deosebite pe care le posedea, isi gaseste camp larg de utilizare in industria navala si in constructiile marine. Utilizarea compozitelor in marina este conditionata in primul rand de capacitatea lor de a rezista conditiilor impuse de mediul marin. Compozitele cu Kevlar nu sunt atacate de organisme marine si atacul biologic nu se considera ca afecteaza caracteristicile materialului. Astfel, se construiesc ambarcatiuni de dimensiuni mici pe baza de Kevlar, precum si o serie de produse necesare in marina ca de exemplu carme, spargatoare de valuri, carenaje, traverse si catarge, rezervoare, etc.

Un rol important in realizarea unor compozite calitativ superioare il joaca sistemul de rasina implicat. Astfel rasilorile epoxi nu pot da o comportare satisfacatoare decat in domeniul temperaturilor mici (200° C). Pentru temperaturile inalte cerute de aviatie sau astronautica, trebuie utilizate rasini rezistente la temperaturi, cum ar fi de exemplu polibenzimidazolii.

Programul NASA prevede utilizarea Kevlarului in proportie din ce in ce mai mare. Astfel, ajutajele rachetelor, aparatura de bord, costumele spatiale pentru astronauti, carcase, suportii, se pot confectiona din Kevlar.

Rezistent la coroziune, cu greutate foarte redusa, prezentand usurinta la montare, transport, depozitare, manipulare si intretinere, cu proprietati mecanice exceptionale si

capacitate de a fi asociat cu alte materiale, Kevlarul si compozitele din Kevlar au sansa sa constituie un material de baza pentru constructia de avioane, alaturi de fibrele de carbon.

A.4. Fibre din silice

In aceasta categorie de fibre intra 2 tipuri, diferite dupa puritate si procedee de obtinere:

- fibrele de silice;
- fibrele de cuar;

Fibrele de silice contin 96 – 98 % SiO_2 si se obtin din fibre de sticla E (sau din alte compozitii uzuale) supuse unui tratament termic prin incalzire la 500 – 600° C, cand se produce separarea fazelor si formarea domeniilor bogate in SiO_2 . Urmeaza tratarea cu acid clorhidric sau alt acid tare care solubilizeaza microfazele ce contin celelalte elemente chimice, astfel incat sa ramana numai scheletul de silice. Structura microporoasa rezultata este inlaturata prin incalzirea fibrelor la 600° C, cand porii se inchid. Fibrele de silice obtinute prin acest procedeu sunt comercializate sub denumirea de Refrasil (firma Hitco Materials Div.) si Siltemp (firma Ametek Inc.).

Fibrele de cuar sunt fibre din silice pura (99,95 – 99,97 %). Ele se obtin prin procedeul tragerii din baghete de sticla de cuar, incalzite la 1800° C. Folosirea nisipului de cuar cu peste 95 % SiO_2 sau a quartitei conduce la obtinerea de sticla netransparenta. Pentru fabricarea sticlei transparente se folosesc varietati rare de cuar de inalta puritate, fapt ce se reflecta in costul ridicat.

Diametrul tipic al fibrelor de cuar, comercializate sub denumirea de Astroquartz II de firma J.P. Stevens, este de 9 μm . Proprietatile fizice si mecanice ale fibrelor de cuar sunt prezentate in Tabelul 9.

Fibrele din silice obtinute prin ambele procedee au proprietati fizice si chimice asemanatoare. Ele au densitati mai mici decat fibrele de sticla, sunt insensibile la umiditate si au o rezistenta remarcabila la agenti chimici, cu exceptia acidului fluorhidric si a acidului fosforic cald. Sunt stabile la temperaturi pana la 1050 – 1095° C si rezista la soc termic. Pot fi incalzite pana la 1095° C si apoi racite rapid in apa, fara sa prezinte o schimbare aparenta.

Puritatea inalta a fibrelor de cuar le asigura:

- caracteristici electrice remarcabile, superioare fibrelor de silice si de sticla si care nu variaza cu temperatura;

- transparenta mare la unde radio, radiatii ultraviolete pana la 185 nm si la radiatii ionizante.

Tabelul 9 – Proprietatile fibrelor de cuarț

PROPRIETATE	UNITATE DE MASURA	VALOARE
Diametru	μm	8,90
Densitate	g / cm^3	2,19
Temp. de inmuiere	$^{\circ}\text{C}$	1500
Coeficient de dilatare termica	$\text{ppm} / ^{\circ}\text{C}$	0,54
Conductivitate termica	$\text{W} / \text{m}^{\circ}\text{C}$	2,00
Capacitate calorica masica de la -20°C la 500°C	$\text{Kj} / \text{kg K}$	0,96
Duritate	Grad Mohs	5 – 6
Rezistenta la tractiune	GPa	3 – 3,4
Modul de elasticitate	GPa	69 – 85
Rezistenta specifica	Mm	0,137-0,155
Alungire	%	5
Rezistivitate electrica	Ωm	10^{16}
Continut de umiditate	%	1

Rezistenta mecanica a fibrelor de silice depinde de procesul de fabricare si de diametru. Fibrele de silice (tip Refrasil), spre deosebire de fibrele de cuarț, au rezistente mecanice medii si descresc continuu cu temperatura. Astfel, fibrele astroquartz II (cu diametru de 9 μm) au rezistenta la intindere de 3,45 GPa, comparabila cu a fibrelor de sticla E, fata de numai 0,21 – 0,41 GPa pentru fibrele Refrasil. Prin reducerea diametrului la 1 μm , rezistenta la intindere a fibrei de cuarț atinge 8 – 10 GPa. Modulul de elasticitate al fibrelor de cuarț variaza intre 69 si 120 GPa, in functie de diametru. Rezistenta specifica a fibrelor de cuarț este mult mai mare decat a celorlalte tipuri de fibre rezistente la temperaturi inalte ca, de exemplu, fibrele de alumina sau de carbura de siliciu.

Proprietatea cea mai importanta si mai interesanta a fibrelor de silice si de cuarț este comportarea excelenta la ablatiune.

Ablatiunea este o metoda accesibila de protectie termica a navelor spatiale la reintrarea in atmosfera si pentru ajutajele motoarelor de racheta. Prin ablatiune se intelege o autoreglare a procesului de transfer de caldura si de masa, in care caldura latentă este evacuata prin topirea, vaporizarea sau descompunerea unui strat superficial al suprafetei. Se cunosc mai multe metode care folosesc caldura latentă de modificare a starii materialului si care pastreaza simultan geometria initiala a suprafetei.

Ca materiale ablative se folosesc:

- compozite cu matrice polimerica (rasini fenolice, epoxidice, poliamidice, etc.) ranforsate in special cu fibre de cuar sau cu fibre de carbon;
- materiale ceramice poroase impregnate cu rasini;

Aceste materiale sunt folosite pentru protectia termica a structurilor aerospatiale si a echipamentelor nesolicitate la ablatiune, cat si pentru structuri izolante, ablativ si rezistente.

Sticla de cuar (care este un polimer anorganic), ca si matricea polimerica, absorb o cantitate mare de caldura la trecerea in faza de fluid vascos, in procesul de vaporizare si in reactiile de degradare termica. Fibra Astroquartz II incepe sa se inmoaie la temperatura de 1300°C si sa se volatilizeze la 2000° C.

A.5. Fibrele ceramice cu modul inalt

Fibrele ceramice sunt folosite pentru aplicatii la temperaturi mari, in special asociate cu matrice ceramice sau metalice si, mai recent, cu matrice polimerice termorezistente. Din aceasta categorie, cele mai bune caracteristici mecanice la temperaturi mari o au fibrele pe baza de alumina, sau carbura de siliciu.

A.5.1. Fibrele de alumina

Fibrele de alumina – Al_2O_3 – se pot clasifica dupa cum urmeaza:

- *fibre continue de alumina de inalta puritate (> 99,9%),* cu morfologie policristalina (modificatia α). Din aceasta categorie fac parte fibrele de alumina FP produse de firma Du Pont de Nemours.
- *filamente monocristaline (whiskers) de α - alumina.*
- *fibre continue si discontinue pe baza de alumina,* cu continut mic de silice;

Fibrele de alumina FP au module inalte, de 379 GPa, si o rezistenta la intindere de 1,38 GPa. Rezistenta la intindere este diminuat de existenta fisurilor superficiale si de limitele intercristaline.

Pentru diminuarea crestaturilor de la suprafata, fibra de alumina este protejata cu o pelicula de carbura de siliciu. Acest tratament conduce la marirea simtitoare a rezistentei mecanice si a modulului.

Caracteristicile mecanice ale fibrelor FP se mentin nemodificate la temperaturi de pana la 900° C. Fibrele de alumina au o rezistenta foarte mare la eroziune si la medii chimice agresive, inclusiv la expunerea in aer la temperaturi inalte.

A.5.2. Fibre de carbura de siliciu

Fibrele de carbura de siliciu – SiC – se produc prin mai multe procedee sub urmatoarele forme:

- a) *Monofilamente continue de tipul fibrelor Avco-CVD*, prin procedeul depunerii in faza de vapori (CVD), pe un substrat de wolfram sau de carbon.

Procedeul depunerii in faza de vapori este condus in reactoare similare celor folosite la obtinerea fibrelor de carbon, dar cu mai multe puncte de injectare a gazelor reactante.

Carbura de siliciu este depusa pe un substrat de wolfram ($\Phi=12,5\mu\text{m}$), conform reactiei:



Substratul de wolfram folosit initial a fost inlocuit cu filamente de carbon cu diametrul $\Phi = 33 \mu\text{m}$, mult mai ieftine.

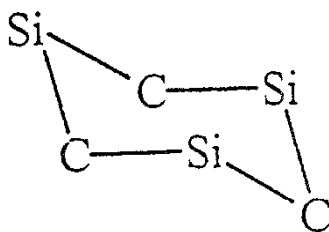
Fibrele de SiC – CVD cu suport de filament de carbon au diametre de 100-140 μm si densitate de 3,2 g/cm³. Suprafata lor este acoperita cu un strat subtire de grafit pirolitic cu rol protector. Invelisul de SiC are o structura policristalina (modificatia β), cu microcristale orientate preferential in planuri paralele la axa fibrei.

La temperatura camerei, fibrele de carbura de siliciu au rezistenta la intindere intre 3,4 si 4,14 GPa si module de elasticitate de 400-428 GPa.

Fibrele continue de SiC obtinute prin depunere in faza de vapori au o termostabilitate mecanica mare. Ele isi mentin rezistenta la intindere nemodificata pana la 1300-1400° C. Fibrele de carbura de siliciu au o rezistenta exceptionala la agentii chimici, inclusiv la acid azotic concentrat si la acid fluorhidric.

- b) *Fibre monolitice continue*, fine, de tipul Nicalon (produse de firma Nippon Carbon Co.), prin piroliza unei fibre precursorare de polycarbosilan;

Structura polycarbosilanului nu este liniara si consta dintr-un ciclu de 6 atomi aranjati intr-un mod similar structurii β - SiC.



Dupa filare, fibrele sunt supuse unui tratament termic de incalzire in aer la 200° C, urmata de piroliza in gaz inert la temperatura de 1300° C. Fibra obtinuta prin aceasta metoda

contine, alaturi de β -SiC, cantitati semnificative de carbon liber, siliciu si oxigen combinate probabil in SiO_2 . Fibra Nicalon obtinuta prin acest procedeu are diametrul de 10-15 μm si contine aproximativ 65% β -SiC cu dimensiuni ale microcristalelor de 1,7 nm.

Proprietatile fibrelor fine de SiC obtinute prin ambele procedee sunt diferite. Astfel, rezistenta la intindere si modulul fibrelor fine de SiC sunt inferioare fibrelor SiC-Avco. Studiile efectuate asupra fibrelor Nicalon au aratat ca rezistenta la intindere si modulul Young nu se modifica pana la 900°C. Peste 900-1000°C se produc reorganizari structurale si dimensiunea microcristalelor creste. Aceasta conduce la inrautatarea caracteristicilor mecanice si la aparitia de fisuri sub sarcini mai mari de 0,4 GPa.

- c) *Monocristale filamentare (whiskers)*, cu diametre de 3-10 μm si lungimi de 200 μm , obtinute prin tehnica vapor-lichid-solid (VLS), fie cu diametre de 0,15-1,5 μm si lungime de 10-80 μm , obtinute printr-un procedeu pirolitic special.

Whiskersurile reprezinta o noua clasa de materiale care au rezistenta mecanica comparabila cu fortele existente intre 2 atomi adiacenti.

Whiskersurile sunt materiale rezistente deoarece pot fi considerate cristale relativ perfecte din punct de vedere al densitatii de dislocatii sau a altor defecte. Perfectiunea materialelor de tip whiskers nu se limiteaza la suprafata ci se refera si la structura interna. Aceasta este foarte importanta, deoarece le confera nonfriabilitate in timpul folosirii.

Daca se studiaza rezistenta mecanica a materialelor tip whiskers in functie de diametru, se poate observa ca, pe masura ce diametrul scade (si prin urmare este mai apropiat de perfectiune) rezistenta creste rapid.

In afara de carbura de siliciu, se pot obtine sub forma de whiskersuri si alte tipuri de materiale precum: oxidul de aluminiu, nitrura de siliciu, nitrura de aluminiu sau carbonul.

In Tabelul 10 sunt redade proprietatile fizice ale unor materiale tip whiskers.

Materialele tip whiskers pot fi intinse elastic pana la 4%, fara a suferi deformatii plastice. La cresterea temperaturii isi mentin proprietatile mecanice.

Desi whiskersurile apar ca fibre foarte scurte, raportul dintre lungimea firului si diametrul acestuia are o valoare ridicata. Diametrele fibrelor whiskers sunt cuprinse intre 1 si 50 μm . Fibrele intrunesc atat calitatile fibrelor de sticla (avand alungirea 3 – 4%), cat si a celor de bor, avand modulul Young cuprins intre 40 – 100 x 10³ MPa. Proprietatile mecanice ale fibrelor whiskers variaza mai putin cu cresterea temperaturii, fata de variatiile inregistrate de alte materiale.

Fibrele whiskers se produc sub forma de vata, fibre libere si ca impaslitura. Fibrele libere se obtin prin prelucrarea vatei.

Impasliturile contin fibre – whiskers cu o lungime de 250-2500 μm si fara o orientare preferentiala.

Whiskersurile se folosesc in special ca materiale de armare, fie direct la intarirea unor rasini, cum ar fi cele epoxidice, fie pentru consolidarea suplimentara a unor structuri armate cu fibre de sticla, de carbon, etc. Adaosul de whiskers, necesar la armarea suplimentara, este cuprins intre 1 si 5 %.

Fibrele de whiskers se obtin prin cresterea cristalelor, sau prin alte procedee, al caror cost, pana la ora actuala, se mentine deosebit de ridicat, desi materia prima este relativ ieftina.

Costul inca ridicat al whiskersurilor explica folosirea lor limitata pe scara industriala, desi proprietatile lor le recomanda ca deosebit de utile in domeniul aerospacial si in industria constructoare de masini.

Tabelul 10 – Proprietatile fizice ale materialelor tip whiskers

Materiale	Densitate g/cm^3	Punct de topire $^{\circ}\text{C}$	Rezistenta mecanica $\text{kPa} \times 10^6$	Modulul Young $\text{kPa} \times 10^6$
Oxid de Al (Al_2O_3)	3,9	2082	1,4-2,8	70-245
Nitrura de Al (AlN)	3,3	2198	1,4-2,1	35
Oxid de Be (Be_2O_3)	1,8	2549	1,4-1,96	40
Carbura de bor	2,5	2449	0,7	45,5
Grafit (C)	2,25	3593	2,1	99,4
Oxid de Mg (MgO)	3,6	2799	2,45	31,5
Carbura de siliciu $\alpha(\text{SiC})$	3,15	2316	0,7-3,5	49
Carbura de siliciu $\beta(\text{SiC})$	3,15	2316	0,7-2,5	70-105
Nitrura de siliciu Si_3N_4	3,2	1898	0,35-1,15	38,5

Valorile foarte mari ale rezistentei la intindere ($\sim 21 \text{ GPa}$) si ale modulului ($\sim 1000 \text{ GPa}$) whiskersurilor de SiC sunt asociate cu perfectiunea monocristalelor. Caracteristicile mecanice depind de tehnologia de obtinere si, in primul rand, de conditiile in care s-a efectuat cresterea monocristalului, cat si de prezenta posibila a unor defecte reticulare care pot reduce mult valorile rezistentei.

Daca se reprezinta grafic rezistenta whiskersului in functie de diametru se observa ca, pe masura ce dimensiunea lui este mai mica (si prin urmare este mai apropiat de perfectiune), rezistenta creste rapid.

Fibrele ceramice, care pana de curand erau folosite numai la ranforsarea matricelor ceramice si metalice, au inceput sa fie asociate si cu matrici polimerice care rezista la temperaturi inalte.

Materialele compozite polimerice cu fibre de alumina, obtinute recent, sunt destinate executarii structurilor transparente la radar si a unor elemente de structura sollicitate mecanic si termic.

Fibrele de carbura de siliciu au gasit deja numeroase intrebuintari la ranforsarea polimerilor termorezistenti. Astfel, recent, s-a obtinut un compozit cu matrice mixta de silice si rasina fenolica, ranforsata cu fibre de carbura de siliciu, destinat constructiilor aeronautice. Materialul rezista timp de cateva minute la sollicitari mecanice de ordinul a 30 MPa si la temperaturi de 1000° C.

Deoarece proprietatile filamentelor de SiC sunt similare sau chiar superioare celor ale fibrelor de bor se poate anticipa o generatie mai complexa a compozitelor polimerice, mai ales daca se tine seama si de costul lor mult mai redus.

Desi au proprietati mecanice si termice exceptionale, combinate uneori cu proprietati feromagnetice, magnetice, optice sau chiar superconductoare, whiskersurile nu sunt in prezent competitive cu fibrele conventionale. Ele sunt dezavantajate economic si de dificultatile legate de procesul de obtinere si de controlul calitatii. Totusi, o data cu producerea comerciala a whiskersurilor de carbura de siliciu la preturi mai avantajoase, s-au deschis noi posibilitati pentru folosirea lor ca materiale de ranforsare nu numai pentru matrici metalice si ceramice, dar si pentru matrici polimerice.

A.6. Fibrele de azbest

Azbestul reprezinta o varietate de minereuri existente in natura sub forma fibroasa, cu o compozitie silicatica variabila si complexa. Compozitia chimica si unele caracteristici generale ale celor 6 varietati de azbest (actinolit, amosit, antofilit, crisotil, crocidolit, tremolit) sunt indicate in tabelul 11.

Crisotilul este specia de azbest cea mai raspandita in natura. In anii '80 productia mondiala de azbest a fost evaluata la 4,1 Mt, principala tara producatoare fiind fosta URSS, urmata de Canada. In ultimii ani, consumul de azbest a scazut, datorita restrictiilor impuse de standardele de calitate pentru aer si pentru limitarea substantelor poluante la nivele considerate nedaunatoare. In minele de azbest si in intreprinderile de prelucrare industrială,

concentratia in aer de fibre extrem de fine este de 1000 fibre / cm³. Inhalarea aerului poluat cu azbest reprezinta un factor de risc la imbolnavire.

Din cele 6 varietati de azbest, in prezent doar crisotilul, crocidolitul si amositul au importanta comerciala. Din productia totala de azbest, 95% corespunde crisotilului. Crisotilul este un silicat de magneziu hidratat, cu formula moleculara $Mg_3[Si_2O_5(OH)_4]$, cu retea stratificata.

Fibrele de azbest folosite pentru ranforsarea betonului si a polimerilor sunt tratate chimic pentru eliminarea impuritatilor provenite din roca.

Fibrele de azbest se folosesc ca atare, impletite in snururi sau prelucrate textil in mat, hartie sau tesaturi, simple sau preimpregnate cu rasina.

Fibrele unitare de azbest sunt mai fine decat celelalte tipuri de fibre organice sau anorganice. Fibrele tehnice sunt mai groase. Fibrele de crisotil au diametrele cuprinse intre 0,75 – 1 µm, iar restul fibrelor de azbest au diametrele intre 1,5 – 4 µm. Finetea foarte mare a fibrelor de azbest ingreuneaza incorporarea lor in matrice, dar datorita suprafetei specifice mari (0,6 m²/g), adeziunea interfaciala este mare si nu necesita tratamente de suprafata.

Fibrele de azbest comerciale se produc intr-o gama larga de lungimi si diametre. In general, fibrele de azbest au lungimi de aproximativ 25 mm, dar s-au obtinut si fibre mai lungi, de 36-46 mm.

Forma dimensionala optima a fibrelor de azbest scurte, folosite ca material de ranforsare, corespunde unei lungimi critice de 1-2 mm si unui raport de forma cuprins intre 150 si 250.

Stabilitatea termodinamica a crisotilului difera fata de cea a crocidolitului si amositului. Rezistenta la intindere a fibrelor de crisotil ramane nemodificata pana la 300°C, apoi are loc o usoara crestere de 13,5% pana la temperatura de 500°C. Peste aceasta temperatura, pierderea de rezistenta este catastrofală. La crocidolit si amosit, rezistenta la intindere scade cu peste 60%, la temperaturi care depasesc 400°C.

Comportarea la incalzire difera de la un tip de azbest la altul. Crisotilul pierde apa adsorbita si apoi pe cea legata chimic, treptat. Intre 100° si 650° C, pierderea de apa este de aproximativ 13%. La temperaturi peste 800° C, materialul rezidual recrystalizeaza in forsterita $Mg_2(SiO_4)$ si in silice libera. Crocidolitul si amositul pierd pana la 2% din apa, intr-un interval larg de temperaturi. La temperaturi de 400° C pentru crocidolit si 650° C pentru amosit, ionii ferosi se oxideaza. Aceste temperaturi coincid cu dehidroxilarea. Descompunerea finala se produce la 900° C la crocidolit si la 700° C la amosit.

Crisotilul este descompus usor de acizi, spre deosebire de crocidolit si amosit, care sunt rezistente la acizi, chiar prin expunere timp indelungat. Azbestul crisotilic rezista la medii bazice.

Fibrele de azbest au conductibilitate termica redusa, sunt ignifuge si au coeficienti mari de frecare.

Aproximativ 75% din productia totala de azbest este folosita la productia azbocimentului. In prezent, folosirea fibrelor de azbest la fabricarea compozitelor cu matrici polimerice este in scadere, datorita preferintei pentru fibrele de sticla si mai ales datorita problemelor ecologice pe care le ridica. Ele se pot combina cu matrici termoplastice si termoreactive.

Azbestul folosit la obtinerea materialelor compozite se prezinta in cele mai variate forme: pulbere, tesaturi, hartie, *mat* (denumire uzuala in tehnologia materialelor compozite ce semnifica un produs din fire de baza, tocate sau discontinue, aranjate intamplator si fixate cu un liant). La alegerea formei se tine seama de tehnologia de formare, profilul pieselor, etc.

Materialele compozite polimerice cu fibre de azbest au caracteristici mecanice bune, rezistenta chimica mare la o gama variata de medii chimice, rezistenta buna la intemperii si la incendii. Prin asocierea fibrelor de crisotil cu matrici polimerice termorezistente, se obtin compozite care rezista bine la temperaturi mari.

Hartia de azbest crisotilic impregnata cu rasina este folosita pentru fabricarea unor componente electrice. Textilele de azbest continua sa fie cerute pentru protectia la foc.

Una din aplicatiile cele mai importante ale fibrelor de azbest este obtinerea materialelor de frictiune. In cazul compozitelor de frictiune cu matrice polimerica si fibre de azbest, atat proprietatile mecanice cat si cele tribologice depind de orientarea fibrelor.

Materialele de frictiune pe baza de azbest se obtin din *mat*, impregnat de obicei cu 30-40 % rasina. Ele contin cantitati minore de zinc, sau de cupru, pentru imbunatatirea conductivitatii termice si particule de grafit, sau ceramice, pentru echilibrarea caracteristicilor de frictiune. Asemenea materiale se folosesc pentru sistemele de franare in lifturi, excavatoare si automobile.

Pentru sistemul de franare al aeronavelor, care sunt supuse la sollicitari termice si mecanice deosebit de severe, au fost elaborate diferite materiale de frictiune speciale, pe baza de azbest si diferiti polimeri.

Tabelul 11 – Compoziția chimică și caracteristicile generale ale varietatilor de azbest

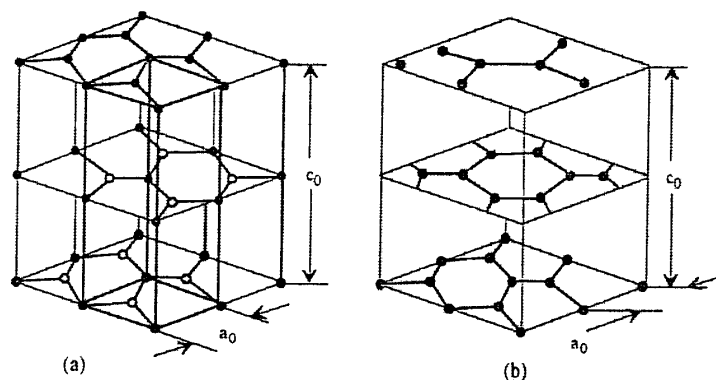
Caracteristici	VARIETATI DE AZBEST					
	Actinolit	Amosit	Antofilit	Crisotil	Crocidolit	Tremolit
Compoziție chimică, %:						
SiO₂	54	47	58	42	-	56
Fe₂O₃ + FeO	13	40	10	1,5	-	3
MgO	17	6	29	40	-	23
Alte elemente	12CaO+4	7	1,4	2,1	-	13CaO + 5
Apa	-	1	1,6	14,4	-	-
Culoare	Verzuie	Gri, verzui, brun	Alb, brun, gri, verzui	Alb-gri, verde-galbui	Albastrui	Alb-gri, verde-galbui
Densitate, g/cm³	3 – 3,2	3,10 – 3,37	2,85 – 3,10	2,4 – 2,6	3,20 – 3,43	2,9 – 3,2
Flexibilitate	Fragil și neflexibil	Bună	Fragil	Mare	Bună	Fragil
Rezistentă la acizi	Satisfacatoare	Bună	Foarte bună	Slabă	Bună	Bună
Temperatura de topire, °C	-	1400	1470-1480	1500-1520	1180-1190	1315

A.7. Fibre de carbon

Fibrele de carbon cu rezistentă mare la tracțiune sau cu modul ridicat reprezintă agentul de ranforsare predominant pentru obținerea de materiale compozite de înaltă performanță. În combinație cu rășini poliesterice, epoxidice sau poliimidice, fibrele de carbon conduc la materiale compozite ce întrec, în ceea ce privește rezistențele la tracțiune, cele mai bune aliaje metalice. Ele posedă în plus densități mult mai mici decât aliajele metalice, ceea ce este foarte important pentru multiple aplicații.

Proprietățile unice ale materialelor compozite ranforsate cu fibre de carbon sunt atribuite caracterului puternic anizotrop al cristalului de grafit care stă la baza acestora. După cum se observă în figura 16, cristalul ideal de grafit este alcătuit din mai multe straturi de atomi de carbon, situate la distanța de $3,35\text{\AA}$. În fiecare strat, atomii de carbon sunt legați între ei prin puternice legături covalente. Ca urmare, modulul teoretic de elasticitate la tracțiune și rezistența la tracțiune a cristalului în direcția paralelă cu planul de bază vor avea valori foarte mari (1000 GPa și respectiv 100 GPa). Între planurile de atomi de carbon se stabilesc legături de tip Van der Waals, mult mai slabe și ca urmare proprietățile mecanice ale cristalului pe direcția perpendiculară pe planul de bază vor fi mult mai slabe (de exemplu modulul teoretic de elasticitate la tracțiune va fi de numai 35 GPa).

Figura 16 – Comparatie între structura cristalului de grafit ideal (a) și structura fibrelor grafite (b).



În fibrele de grafit, structura cristalitelor nu este identică cu cea a cristalului ideal de grafit, prezentat anterior. Astfel, aranjarea stratificată a planurilor de carbon este puțin deplasată, formându-se o structură grafitică “turbostatică” (figura 16,b).

Trebuie subliniat de la început faptul că proprietățile fibrelor obținute depind nu numai de calitatea precursorului, ci, în egală măsură, de desfășurarea precisă și riguroasă a fiecărei etape a procesului de fabricație.

Sinteza fibrelor de carbon pornind de la poliacrilonitril in calitate de precursor implica urmatoarele etape: fabricarea precursorului, etirarea (orientarea) precursorului, oxidarea, carbonizarea si grafitizarea.

Pentru obtinerea fibrelor de carbon din smoala se cunosc doua procedee. Primul dintre aceste procedee utilizeaza in calitate de precursor smoala izotropica cu punct de inmuiere scazut.

Fibrele de inalta performanta obtinute prin acest procedeu sunt destul de scumpe. Rezistenta la tractiune a acestor fibre atinge valoarea de 2585 MPa, iar modulul de elasticitate 480 GPa. Aceste fibre sunt uzual intrebuintate ca suport pentru depunerea borului din stare de vapori, in vederea obtinerii filamentelor de bor.

Cel de-al doilea procedeu este utilizat pentru obtinerea fibrelor comerciale si consta in utilizarea smoalei in stare de cristal lichid ca precursor. Etapele acestui procedeu sunt: incalzirea smoalei la 400 – 450 °C timp indelungat in atmosfera inerta pentru trecerea ei in stare de mezofaza (cristal lichid), filarea smoalei in stare de cristal lichid, termoreticularea fibrelor, carbonizarea fibrelor, grafitizarea fibrelor.

Fabricarea fibrelor de carbon pornind de la celuloza implica urmatoarele etape: obtinerea fibrelor celulozice, stabilizarea, carbonizarea, grafitizarea sub tensiune. Costul foarte ridicat al etapei de grafitizare si randamentele scazute de obtinere a fibrelor, datorita pierderilor insemnate de masa fata de fibrele initiale, se reflecta negativ in costul final al fibrelor de carbon.

Finisarea fibrelor de carbon presupune tratarea cu o solutie de alcool polivinilic, cu rasina epoxidica sau poliimidica in scopul realizarii unei protectii mecanice a fibrelor (care garanteaza integritatea acestora la transport si in tesatura) si a imbunatatirii legaturii agent de ranforsare – matrice polimerica.

Fibrele de carbon prezinta urmatoarele caracteristici distinctive:

- densitate 1,67 – 1,9 g / cm³;
- excelente proprietati mecanice la tractiune si compresie;
- rezistenta termica foarte buna (in absenta atmosferei oxidante);
- excelenta inertie chimica la temperatura ambianta;
- buna conductivitate termica;

La utilizarea fibrelor de carbon trebuie sa se tina cont si de urmatoarele deficiente ale acestor fibre:

- rezistenta scazuta la soc;

- rezistentă scăzută la abraziune;
- sunt atacate de oxigen și acizi oxidanți (H_2SO_4 , HNO_3) la temperaturi mai mari de 400 °C;
- are loc o coroziune de tip galvanic la contactul cu metale și aliaje;

Fibrele de carbon se utilizează la obținerea materialelor compozite cu diferite tipuri de matrici polimerice. Se pot folosi în acest scop atât rășini termoreactive (epoxidice, poliesterice, poliimidice), cât și termoplastice (poliimide, polisulfone, polifenilensulfura, Nylon 6,6, etc.).

În Tabelul 12 se prezintă proprietățile mecanice tipice ale unor compozite comerciale pe bază de rășini epoxidice, produse de diferite firme.

Tabelul 12 – Proprietăți mecanice ale compozitelor pe bază de rășină epoxidică și fibre de carbon

PROPRIETATE	Union Carbide Corporation	Great Lakes Carbon corporation		Stackpole Fibers Company
	Thornel 300 (65%)	Fortafil 3 (60%)	Fortafil 5 (60%)	Panex 30 (60%)
Laminat unidirectional, proprietăți longitudinale (0°):				
Rezistență la întindere, MPa	1516	1309	1102	1550
Modul de întindere, GPa	138	-	-	124
Deformarea limită la întindere, %	-	-	-	1,2
Rezistență la compresiune, MPa	1585	1309	1102	1240
Modulul la compresiune, GPa	138	-	-	124
Deformarea limită la compresiune, %	-	-	-	-
Rezistență la flexiune, MPa	-	1481	1240	1723
Modulul la flexiune, GPa	-	124	162	124
Rezistență la forfecare interlaminară, MPa	124	83	76	114

Pentru îmbunătățirea unor proprietăți, în special a rezistențelor la soc și pentru ameliorarea costului se obțin uneori compozite hibride, utilizându-se două sau mai multe materiale de ranforsare. Tabelul 13 prezintă modul în care se modifică principalele caracteristici ale compozitelor hibride obținute cu fibre de carbon și Kevlar.

Materialele compozite pe bază de fibre de carbon și-au găsit largi utilizări în industriile aeronautică, aerospațială, navală și în tehnica militară. În viitorul apropiat, aceste domenii vor continua să fie principalii beneficiari ai compozitelor pe bază de fibre de carbon și matrici termoplastice sau termoreactive.

Tabelul 13 – Proprietati mecanice ale compozitelor hibride unidirectionale cu fibre Thornel 300 si fibre Kevlar 49 (60% continut nominal de fibre)

PROPRIETATE	Raportul masic Thornel 300 / Kevlar 49			
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	0 / 100
Densitatea, g/cm ³	1,60	1,56	1,51	1,35
Modulul la intindere, GPa	145	120	108	77
Rezistenta la intindere, MPa	1564	1282	1213	1261
Rezistenta la compresiune, MPa	1006	937	688	286
Rezistenta la flexiune, MPa	1605	1357	1102	633
Rezistenta la forfecare, MPa	91	76	56	49
Costul preimpregnatului, \$/kg	132	106	77	22

Cantitati insemnate de asemenea compozite se utilizeaza in prezent la fabricarea diferitelor articole sportive: undite de pescuit, crose de golf, rachete de tenis, schiuri, cadre pentru biciclete, etc.

Compozitele pe baza de fibre de carbon si-au gasit largi aplicatii si in industria constructoare de masini pentru producerea echipamentelor de procesare din industria alimentara, in constructiile de automobile, la fabricarea instrumentelor medicale si radiologice, a instrumentelor muzicale, etc.