

# MATERIALE COMPOZITE

## RANFORSANȚII

Materialul complementar care este dispersat în faza continuă, numită matrice, reprezintă faza minoritară a compozitului. Acest material poate avea particularități geometrice diferite, rezultate din modul în care se realizează dispersarea în cele trei direcții ale spațiului. Astfel, faza minoritară poate prezenta o structură tridimensională, bidimensională sau unidimensională. În funcție de geometria formei lor, materialele complementare se împart în trei mari categorii:

- *particule disperse*, care au o formă tridimensională;
- *lamine*, acestea prezentând o formă bidimensională;
- *fibre*, cu formă unidimensională.

Fiecare categorie include numeroase alte tipuri de compozite, diferențiate după mărime, raportul lungime/diametru și compoziția chimică în secțiunea transversală. Comparativ cu fibrele, particulele sunt mai ușor de realizat și de înglobat în materialul matricei. În schimb, fibrele sunt de neînlocuit dacă se urmărește obținerea unui compozit cu tenacitate mare.

Materialele care au o formă tridimensională au primit denumirea de *umpluturi disperse*, iar cele de formă bidimensională sau unidimensională pe cea de *agenți de ranforsare (ranforsanți)*.

**Fibrele** sunt folosite ca elemente de ranforsare, având rolul de a prelua o mare parte din solicitările la care este supus materialul care formează matricea. Folosindu-se criteriul configurației geometrice se poate realiza clasificarea din figura 1.

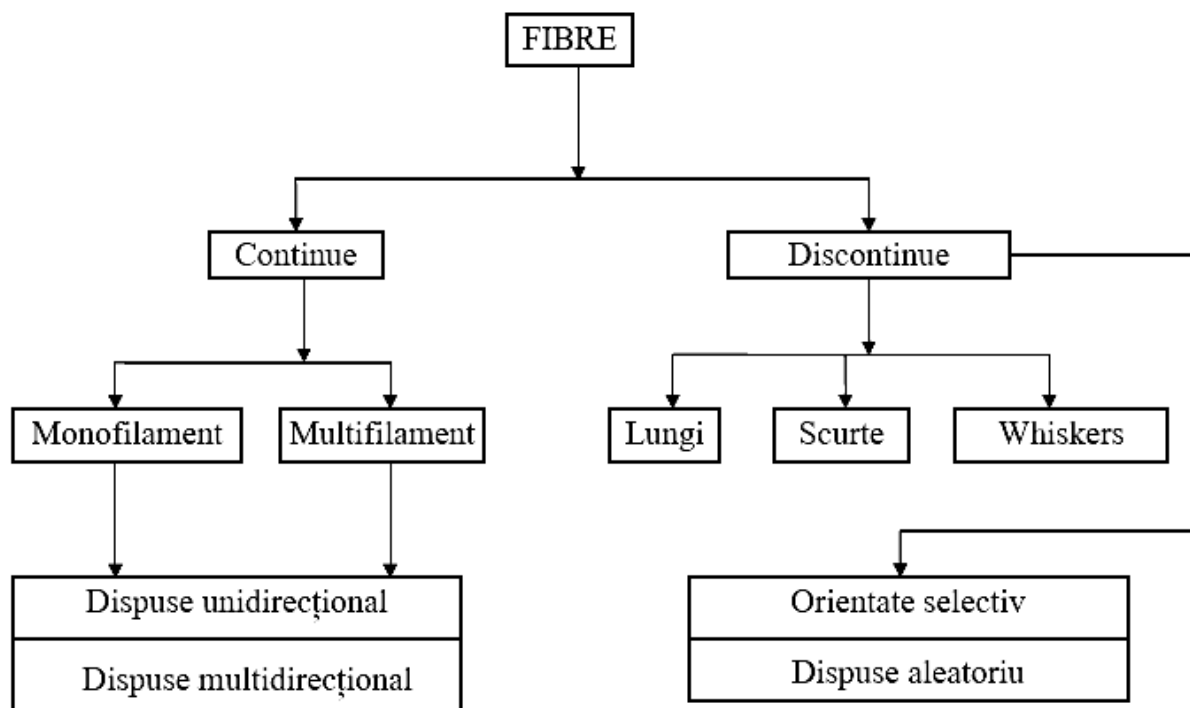


Fig. 1. Clasificarea fibrelor materialelor compozite în funcție de configurația geometrică

Fibrele continue sunt caracterizate prin valori mari ale raportului lungime/diametru (peste 1000), având forma unor fire simple (monofilament, cu diametrul peste 100  $\mu\text{m}$ ) sau răsucite (multifilament, cu diametrul de 5 – 25  $\mu\text{m}$ ). Se realizează din bor, carbon, sticlă, materiale ceramice, oțel inoxidabil, rășini și se folosesc sub diverse forme de aranjare: unidirecțională, tip țesătură (bidirecțională) sau spațială (tridirecțională).

Fibrele discontinue se pot produce ca atare sau rezulta prin fragmentarea fibrelor cu lungime mai mare. Fibrele lungi se caracterizează prin raportul lungime/diametru cuprins între 300 – 1000, lungimea lor fiind de câțiva milimetrii, iar diametrul de 3 – 10  $\mu\text{m}$ . Fibrele scurte, obținute prin tăierea fibrelor continue sau discontinue lungi, sunt caracterizate de valori ale raportului lungime/diametru de circa 100, cu lungimea sub 300  $\mu\text{m}$ , iar diametrul aproximativ 3  $\mu\text{m}$ . Fibrele discontinue foarte scurte (whiskers), cu dimensiuni reduse ( $d < 1 \mu\text{m}$ ), sunt constituite din monocristale filiforme de natură ceramică sau realizate din bor, carbon. În tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile diferitelor fibre folosite pentru obținerea materialelor compozite de înaltă performanță.

**Tabelul 1**

<b>Materialul</b>	<b>Diametrul m</b>	<b>Rezistența la tracțiune MPa</b>	<b>Modulul de elasticitate GPa</b>	<b>Densitatea g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Rezistența specifică</b>
Sticla	-	4000 – 6000	87000	2,5	$2 \cdot 10^{12}$
Grafit	8	2000	360000	1,92	1
Bor	100 – 200	3200	420000	2,7	1,2
Carbura de siliciu	100	1500 – 3000	490000	3,3	-
Kevlar 49	12	2700	130000	1,45	1,9
Hyfil	–	1800	17500	1,80	-

Folosirea materialului complementar sub formă de particule a cunoscut o mare extindere, datorită avantajelor importante pe care le prezintă, printre acestea numărându-se:

- costul mult mai scăzut, comparativ cu cel al fibrelor;
- tehnologii simple de înglobare și dispersare a particulelor în matrice;
- posibilitatea obținerii unor materiale izotrope

Există o mare varietate de particule produse din SiC, grafit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mică,  $\text{SiO}_2$ , nitrură de bor, sticlă, MgO, TiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , alice din oțel sau fontă,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , Pb, Zn, cu dimensiuni care variază în limite largi, de la mai puțin de 1  $\mu\text{m}$  (microcristale) până la 500  $\mu\text{m}$  sau chiar mai mari. Particulele, mari sau mici (microparticule), de formă sferică, plată sau de altă configurație, se utilizează în special pentru producerea compozitelor cu rezistență mare la uzură, asigurând produsului realizat greutate redusă, stabilitate dimensională remarcabilă și capacitate mare de amortizare a vibrațiilor.

Prezența particulelor conduce însă la micșorarea alungirii și deci a tenacității materialului (comparativ cu alungirea și tenacitatea matricei), care determină limitarea folosirii acestora doar la producerea compozitelor care nu sunt solicitate excesiv la șoc mecanic și termic. Particulele se folosesc, în cele mai multe cazuri, la producerea materialelor compozite cu matrice metalică. Compozitele metalice cu particule s-au diversificat foarte mult și reprezintă, în momentul de față, o categorie de materiale de care nu se poate face abstracție, fiind relativ ieftine și ușor de produs.

Pulberile folosite la realizarea materialelor compozite se produc prin diverse procedee chimice sau fizice, fiind preferate metodele care asigură grad mare de finețe și puritate ale particulelor. În tabelul 2 sunt menționate câteva materiale sub formă de particule utilizate la producerea compozitelor.

**Tabelul 2**

<b>Materialul</b>	<b>Densitatea g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Coefficientul de dilatare termică x 10<sup>-6</sup> C<sup>-1</sup></b>	<b>Rezistența la tracțiune MPa</b>	<b>Modulul de elasticitate GPa</b>
SiC	3,21	5,40	–	324
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,98	7,92	221	379
TiC	4,93	7,60	55	269
ZrC	6,73	6,66	90	359

## **COMPOZITE CU MATRICE METALICĂ**

### **Proprietățile compozitelor cu matrice metalică**

Comparativ cu metalele și aliajele metalice, compozitele din această familie au proprietăți superioare concretizate prin:

- rezistență ridicată la fluaj;
- sensibilitate redusă la ciclaj termic;
- stabilitate structurală mare;
- rezistență mecanică ridicată;
- rezistență la șoc bună.

**Ranforsantul** modifică într-o măsură apreciabilă proprietățile compozitelor, precum:

- coeficientul de dilatare termică;
- conductibilitatea termică și cea electrică;
- modulul de elasticitate;
- rezistența și plasticitatea;

➤ rezistența la oboseală

Compozitele cu matrice metalică ranforsate cu fibre ceramice posedă un coeficient de dilatare termică mai mic decât cel al matricei, deoarece fibrele ceramice au un coeficient de dilatare termică mic (de exemplu, compozitele cu matrice de Al și fibre de SiC). Se pot obține prin ranforsare compozite al căror coeficient de dilatare termică pe direcția ranforsării este apropiat de zero (compozitele cu matrice de Mg și fibre de carbon).

În cazul conductibilităților termice și electrice se înregistrează în urma ranforsării matricei evoluții similare cu cele ale coeficientului de dilatare termică.

Modulul de elasticitate al compozitului înregistrează creșteri semnificative față de valorile obținute pentru matrice, mai ales dacă modulul de elasticitate al matricei este scăzut (de exemplu, la Al și Mg).

Rezistența și plasticitatea sunt influențate de comportarea la interfață și de diferența dintre coeficienții de dilatare ai ranforsantului și cei ai matricei. Diferențe mari determină apariția unor tensiuni termice, care pot deforma plastic matricea, rezultând întărirea matricei (la ciclare termică apar tensiuni care produc fisuri sau goluri la interfață și reduc rezistența).

Rezistența la oboseală se mărește atunci când fracția de ranforsant crește. Se întâlnește însă și cazuri când apare o ușoară reducere a rezistenței la oboseală. De asemenea, temperatura la care compozitul este încălzit influențează rezistența la oboseală.

Proprietățile compozitelor metalice și prețul acestora mai depind de *forma și disponerea ranforsantului*. De asemenea, o influență importantă asupra calității compozitelor o au *fenomenele asociate cu difuzia la interfața ranforsant-matrice*. Astfel dacă stratul format prin difuziune are o grosime mică, atunci el contribuie la creșterea adeziunii fibră-matrice. Adeziunea fibră-matrice este diminuată, dacă stratul rezultat prin difuziune are o grosime mare, aceasta determinând apariția unei zone fragile. Reducerea efectului difuziei se poate realiza fie prin acoperirea fibrelor cu un strat protector fie prin alierea matricei astfel încât cinetica interacțiunii fibrelor cu matricea să fie modificată. De exemplu, fibrele de bor incluse în matricea de titan încălzite la temperaturi de peste 600 °C dau naștere unei zone de interacțiune de grosime **d**, în care constituentul principal este TiB<sub>2</sub>. Grosimea mare a acestui strat determină o diminuare a proprietăților compozitului. Prin protecția fibrei de bor înainte de includerea în matrice, folosind un strat de SiC, B<sub>4</sub>C sau BN cu grosimea **a** de ordinul micrometrilor, stratul de difuzie este redus sensibil și contribuie la creșterea legăturii fibră-matrice.

**Fracția de fibre** este un alt factor important care determină proprietățile materialului compozit. Raportul existent între cele două părți constitutive principale ale compozitului (fibra și matricea) se poate exprima prin două mărimi fizice:

- fracția masică (M), care este luată în considerare în operația de dozare a componentelor din cadrul procesului tehnologic. Se exprimă prin raportul dintre masa componentului (ranforsant,  $m_F$ , sau matrice  $m_M$ ) căruia i se determină participarea procentuală și masa compozitului ( $m_C$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} M_F = \frac{m_F}{m_C}, \text{ pentru ranforsant (fibră);} \\ M_M = \frac{m_M}{m_C}, \text{ pentru matrice} \\ M_F + M_M = 1 \end{array} \right.$$

- fracția volumică ( $V$ ), care este avută în vedere la faza de proiectare a materialului. Reprezintă raportul dintre volumul componentului (ranforsant,  $V_F$ , sau matrice  $V_M$ ) căruia  $i$  se determină participarea procentuală și volumul compozitului ( $V_C$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} V_F = \frac{V_F}{V_C}, \text{ pentru ranforsant (fibra);} \\ M_M = \frac{V_M}{V_C}, \text{ pentru matrice} \\ V_F + V_M = 1 \end{array} \right.$$

### **Tipuri de compozite cu matrice metalică**

În ultimii ani s-au realizat numeroase compozite cu matrice metalică, elementele de ranforsare folosite fiind fibrele și particulele. În tabelul 3 sunt prezentate câteva sisteme de compozite și sunt evidențiate particularități tehnologice sau de comportare în utilizare.

**Tabelul 3**

<b>Matrice</b>	<b>Fibre</b>	<b><math>V_F</math> %</b>	<b>Particularități</b>
Ni	TaC	6 – 8	– obținut prin solidificare eutectică
Al	B BSiC	20 – 60	– rezistență la oboseală foarte bună dată de fibrele de bor; – matrice atenuatoare a fisurilor apărute în utilizare; – temperatura de utilizare sub 200 °C pentru fibrele de bor neprotejate și în jurul valorii de 400 °C pentru fibrele de bor protejate; – la peste 300 °C apare riscul formării borurilor de aluminiu
Al	SiC	10 – 60	– pot fi durificate prin îmbătrânire; – timpul de îmbătrânire este direct proporțional cu volumul de ranforsant; – coeficientul de dilatare termică variază în limite foarte largi, în funcție de fracția de ranforsant
Mg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 – 60	rezistența la oboseală crește cu fracția de ranforsant
NiAl	Ni <sub>3</sub> Al	–	– rezistență la oxidare; – rezistență bună atât la temperaturi joase cât și la temperaturi înalte
Cu	C	–	– rezistență la rupere ridicată; – conductivitate electrică
Si	C	–	– materiale abrazive
Ni, Cu, Ag	Nb	–	– superconductoare

## COMPOZITE CU MATRICE CERAMICĂ

### Proprietățile compozitelor cu matrice ceramică

Compozitele cu matrice ceramică sunt destinate utilizării la temperaturi înalte (mult peste 1000 °C) și în comparație cu metalele și aliajele posedă proprietăți superioare: *rezistență ridicată la fluaj, sensibilitate redusă la ciclare termică, stabilitate structurală ridicată, rezistență mecanică mare, rezistență la șoc termic.*

Realizarea materialelor compozite ceramice are ca scop principal reducerea fragilității matricei prin ranforsarea ei cu fibre. Pentru obținerea unor compozite performante, trebuie avute în vedere câteva aspecte:

- ☉ fibrele scurte și ascuțite provoacă concentrarea tensiunii la extremității, motiv pentru care o tenacitate mare este favorizată de prezența fibrelor continue;
- ☉ fibrele trebuie să reziste la temperaturi înalte;
- ☉ dacă fibra își pierde rezistența și rigiditatea la temperaturi înalte, nu se îmbunătățește fragilitatea;
- ☉ diferențele mari dintre coeficienții de dilatare termică și temperaturile mari de procesare pot induce tensiuni mecanice;

Legătura fibră-matrice influențează atât rezistența la rupere cât și fragilitatea. S-a constatat că rezistența la rupere este mai mare, dacă legătura dintre fibre și matrice este slabă. În funcție de natura solicitării, la compozitele ceramice se respectă următoarele recomandări:

- ☉ pentru temperaturi înalte se aleg componentele astfel încât să asigure coeficienți de dilatare termică de valori apropiate ( $\alpha_F \approx \alpha_M$ );
- ☉ în cazul unor solicitări mecanice puternice este obligatoriu ca modulul de elasticitate al fibrei să fie considerabil mai mare decât cel al matricei ( $E_F > E_M$ ).

### Tipuri de compozite cu matrice ceramică

Analiza compozitelor ceramice în funcție de natura componentelor permite evidențierea a două categorii distincte:

- cupluri fibră-matrice de același tip: SiC–SiC, BN–BN;
- cupluri fibră-matrice de tip diferit: SiC-alumină, SiC-ceramică sticloasă

În cazul în care se realizează compozite cu fibră și matrice de același tip apare o compatibilitate între componente, care se manifestă prin stabilitate chimică și fizică, prin coeficienți de dilatare comparabili. În tabelul 4 sunt prezentate câteva tipuri de compozite ceramice utilizate în prezent.

**Tabelul 4**

Matrice	Fibre	V <sub>F</sub> %	Efectul ranforsării
Alumina	SiC (whisker)	< 25	<ul style="list-style-type: none"> <li>– crește modulul de elasticitate;</li> <li>– scade densitatea;</li> <li>– crește rigiditatea;</li> <li>– crește foarte mult rezistența la tracțiune și tenacitate, cu până la 50 %;</li> <li>– crește toleranța la defecte;</li> <li>– crește rezistența la uzură;</li> <li>– crește rezistența la șoc termic</li> </ul>
Alumina	ZrO <sub>2</sub>	10 – 20	<ul style="list-style-type: none"> <li>– crește tenacitatea;</li> <li>– crește rezistența la încovoiere;</li> </ul>
Ceramică sticloasă (LAS)	SiC (mănunchiuri)	10 – 60	<ul style="list-style-type: none"> <li>– rezistența și tenacitatea depind de legătura la interfață, aceasta putând fi controlată prin alegerea tratamentului termic;</li> <li>– crește rigiditatea</li> </ul>
Si <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub>	SiC sau TaC	–	– creșterea tenacității
BN	BN	–	– temperatura maximă de încălzire în aer este 850 0C, respectiv 2000 0C în atmosferă neutră sau protejată
TaC	C	–	<ul style="list-style-type: none"> <li>– rezistență la uzură;</li> <li>– rezistența la șocuri termice</li> </ul>

### COMPOZITE CU MATRICE ORGANICĂ

Compozitele polimerice sunt segmentul de compozite cu cea mai largă utilizare datorită, în principal, tehnologiei de fabricare, relativ simplă, care permite un preț convenabil. Componentele sunt alese astfel încât să asigure proprietățile de utilizare dorite. Principalele probleme sunt legate de compatibilitatea fibră-matrice, temperatura de exploatare, caracteristicile mecanice urmărite și stabilitatea dimensională obținută.

Relativa ușurință de fabricare a compozitelor de acest tip permite dispunerea facilă a fibrelor în arhitecturilor dorite și astfel este posibilă determinarea prin calcul, cu aproximație suficient de bună, a proprietăților.

## Tipuri de compozite polimerice și proprietățile lor

### *Compozite cu matrice termorigidă:*

↳ *Compozite cu matrice poliesterică și fibre de sticlă.* Cercetările experimentale au dovedit deosebită importanță pe care o au agenții de cuplare asupra proprietăților compozitelor de acest tip. Calitățile interfeței formate depind de compatibilitatea agentului de cuplare cu matricea și de mediul în care este menținut materialul compozit.

↳ *Compozite cu matrice epoxidică și fibre de sticlă.* Acest tip de compozite au un preț mai mare decât cele poliesterice, dar se bucură de proprietăți superioare care le recomandă pentru utilizarea în domeniile de vârf. Rezistența la forfecare interlaminară este ridicată, 30 MPa– 75 MPa, consecință a faptului că matricea epoxidică asigură cea mai bună legătură cu fibrele. Chiar și în acest caz se utilizează agenți de cuplare care să reducă în special efectele mediului asupra rezistenței la rupere. Sunt sensibile la prezența apei, care prin interfețe slabe sau prin difuziune în matrice ajunge în contact cu fibrele și le degradează. În același timp apar modificări ale temperaturii de tranziție sticloase care scad performanțele, în special în cazul utilizării la temperaturi înalte.

↳ *Compozite cu matrice epoxidică și alte tipuri de fibre.* Fibrele de carbon și aramidele sunt preferate fibrelor de sticlă pentru obținerea de compozite performante, deși analiza valorilor specifice  $R_m/\rho$ ,  $E/\rho$  în cazul fibrelor de sticlă arată că acestea pot asigura proprietăți comparabile sau chiar mai bune. Fibrele de carbon și aramidele prezintă însă dezavantajul prețului ridicat. Rezistența bună la compresiune și la oboseală a fibrelor de bor poate fi utilizată la îmbunătățirea comportării compozitelor ranforsate cu fibră de sticlă. Se realizează compozite hibride prin înlocuirea unei părți a fibrelor de sticlă cu fibre de carbon, efectul fiind creșterea de 2 – 3 ori a rezistenței la încovoiere ( $R_{incov}$ ) și a modului de elasticitate,  $E$  (tabelul 5). Temperatura maximă de utilizare este limitată de proprietățile matricei și se situează între 101 °C și 125 °C.

**Tabelul 5**

Tipul de compozit	Fibre de sticlă %	Fibre de bor %	$R_{incov}$ MPa	$E$ MPa
Epoxi+Fibre de sticlă	55	0	530	22000
Epoxi+Fibre de sticlă+Fibre de bor	44	8	1280	65000

Proprietăți foarte bune se obțin la compozitele cu fibre de bor și carbon în matrice epoxidică. În special în cazul fibrelor de bor s-au obținut proprietăți remarcabile:

- rigiditate și rezistență comparabile cu cele ale oțelurilor;
- rezistențe la compresiune și oboseală foarte bune;
- masă specifică redusă

În tabelul 6 sunt prezentate caracteristicile mecanice ale unor laminate cu matrice epoxidică ranforsată cu fibre de bor și de carbon. Proprietățile foarte bune se datorează adeziunii foarte bune dintre matrice și fibre, care conferă o rezistență la forfecare foarte mare. Dezavantajul major îl constituie prețul ridicat al fibrelor de bor.



**Tabelul 6**

<b>Matrice</b>	<b>Fibre</b>	<b>Rezistența la tracțiune MPa</b>	<b>Rezistența la compresie MPa</b>	<b>E MPa</b>	<b><math>\rho</math> g/cm<sup>3</sup></b>
Epoxidică	Bor	700	1750	13000	2
	Carbon	680	650	7000	1,60

### ***Compozite cu matrice termoplastă***

Avantajele compozitelor cu matrice termoplastă rezidă în calitățile matricei, care, spre deosebire de cea termorigidă (termoreactivă+), prezintă o tenacitate ridicată, nu are tendința de a absorbi apa, rezistă la solvenți și se poate utiliza la temperaturi relativ ridicate. Ranforsarea cu fibre conduce adeseori la ridicarea temperaturii de utilizare. De exemplu, fibrele de sticlă încorporate în matricea termoplastă determină creșterea temperaturii maxime de utilizare cu 10 °C până la 30 °C, cea mai înaltă temperatură de utilizare fiind înregistrată pentru matricea de polietersulfon cu fibre de sticlă, care poate fi utilizată până la 190 °C.

Rezistența la temperatura ridicată este influențată și de forma și dispunerea ranforsantului. S-a constatat o diminuare semnificativă a modului de elasticitate longitudinal, dacă este depășită o temperatură critică.

Rezistența la fluaj este îmbunătățită prin ranforsarea cu fibre, cele mai bune rezultate obținându-se în cazul ranforsării cu fibre de carbon.

Compozitele cu matrice termoplastă posedă o tenacitate ridicată, care se manifestă chiar și în cazul creștăturilor ascuțite.

Rezistența la oboseală depinde de natura, cantitatea și forma ranforsantului.