

METODY OTRZYMYWANIA KOMPOZYTÓW WŁÓKNO WĘGLOWE-METAL *

Prezentowano związek własności: mechanicznych, elektrycznych i cieplnych kompozytów włókno węglowe-metal, w zależności od mikrostruktury kompozytów. Podano informacje na temat następujących metod: infiltacyjnej, odlewania w próżni, prasowania pod ciśnieniem, odlewania folii i zgrzewania objętościowego.

Szczególna uwaga została poświęcona doświadczeniom własnym autorów artykułu, obejmującym: zgrzewanie objętościowe kompozytów, odlewanie folii i badania strukturalne. Z przedstawionych wyników z badań własnych wynika, że zarówno metoda zgrzewania objętościowego, jak i metoda foliowa mogą być przydatne w produkcji kompozytów włókno węglowe-miedź. Otrzymane kompozyty mogą być stosowane m.in. jako elektrody do zgrzewania oporowego, jako spoiwa kompozytowe, styki elektryczne i podkładki dylatacyjne do półprzewodnikowych elementów mocy.

1. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW I METODY WYTWARZANIA

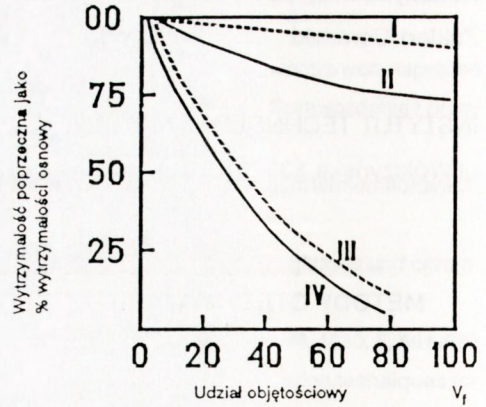
Kompozyty wzmocnione włóknami należy uznać za najbardziej atrakcyjną odmianę materiałów o programowanych właściwościach. Techniki wytwarzania tych materiałów stwarzają duże możliwości doskonalenia właściwości mechanicznych, cieplnych oraz elektrycznych. Zależą one bowiem nie tylko od rodzaju osnowy i włókna, stopnia wypełnienia włóknami, ale również od sposobu ich rozmieszczenia i mikrostruktury połączeń włókno-osnowa.

Przykładową zależność wytrzymałości poprzecznej kompozytu od mikrostruktury przedstawiono na rys. 1 [1].

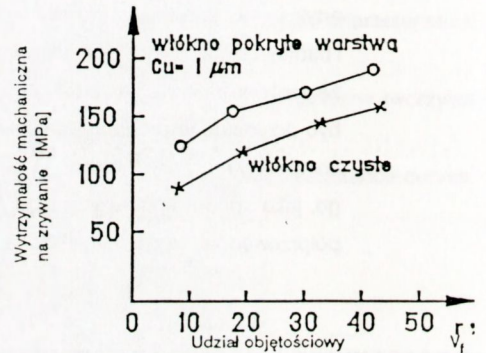
* Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 7 1020 91 01 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych, kierowanego przez prof. dr hab. inż. Władysława Włosińskiego.

Najmniejszo zmiany wytrzymałości mechanicznej nawet przy znacznym wypełnieniu włóknami wykazują kompozyty, w których na powierzchni rozdziału faz występują wiązania chemiczne. Jeżeli kontakt na granicy włókno węglowe - osnowa ma charakter fizyczny to zmiany wytrzymałości kompozytu w stosunku do osnowy mogą być znaczne np.: wypełnienie włóknami osnowy równe ok. 30% powoduje zmianę wytrzymałości o 50%.

Zależność wytrzymałości mechanicznej i temperaturowego współczynnika rozszerzalności liniowej stopu SnPb40 od wypełnienia objętościowego włóknami przedstawiono w pracy [2]. Kompozyty wykonano metodą infiltracji ciśnieniowej, gdzie stop SnPb40 ogrzany do temperatury 400°C włączano do formy stosując ciśnienia 30 do 50 MPa. Stosowano włókna węglowe o średnicy 10 μm , czyste i pokrywane warstwą miedzi o grubości ok. 1 μm . Zmiany wytrzymałości mechanicznej na zrywanie przedstawiono na rys. 2. Wzrost wytrzymałości mechanicznej na zrywanie uzyskano ze wzrostem wypełnienia kompozytu włóknami. Wytrzymałość próbek była znacznie wyższa od wytrzymałości próbek wykonanych z włóknami niepokrytymi. Temperaturowy współczynnik rozszerzalności liniowej kompozytów stop SnPb40 - włókna węglowe pokryte miedzią (ok. 1 μm) w zależności od wypełnienia objętościowego i sposobu ułożenia włókien przedstawiono w tab. I. [2]. W zależności od wypełnienia objętościowego włóknami i sposobu ich ułożenia uzyskano znaczne zmiany współ-



Rys.1. Wytrzymałość poprzeczna kompozytu dla różnych typów wiązań i sposobów ułożenia włókien.
 I, II - wiązanie chemiczne na powierzchni rozdziału faz
 III, IV - połączenie mechaniczne
 I, III - ułożenie heksagonalne
 II, IV - ułożenie regularne



Rys.2. Wytrzymałość mechaniczna na zrywanie kompozytu SnPb40 - włókno węglowe (2).

czynnik rozszerzalności liniowej. Pozwalało na dość dokładne dopasowanie współczynnika rozszerzalności lutownia i ceramiki do spajania z metalami. Dopasowanie współczynników rozszerzalności ceramiki i metalu zmniejsza naprężenia powstające w czasie studzenia, a tym samym podwyższa wytrzymałość złącza. Odporność złączy spajanych, lutem kompozytowym SnPb40 - włókno węglowe, na narażenia termiczne przedstawiono w tab. II. W obu badanych przypadkach najwyższą odporność termiczną zarejestrowano dla wypełnienia objętościowego włóknami wynoszącego 29%. Współczynnik rozszerzalności temperaturowej przy takim wypełnieniu wynosi $8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25 do 105°C) i jest trzykrotnie niższy od wartości współczynnika rozszerzalności temperaturowej lutownia bez wypełnienia. Wytrzymałość termiczna złączy wzrasta o 100 cykli. Zmiany oporności właściwej kompozytu miedź - włókno węglowe w zależności od ilości i orientacji włókien krótkich przedstawiono w pracy [3]. Kompozyty wykonano z czystej miedzi i włókien węglowych o średnicy 7 μm długości 10 mm metodą zgrzewania w temperaturze 850°C i przetłaczania.

Tab. I. Zależność temperaturowego współczynnika rozszerzalności liniowej stopu SnPb40 i od ułożenia włókien węglowych: równoległe (||) lub prostopadłe (⊥) [2].

| % objętościowy | Ułożenie | Temperaturowy współczynnik rozszerzalności liniowej ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | | | | | | | | |
|----------------|----------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 25°C | 35°C | 45°C | 55°C | 65°C | 75°C | 85°C | 95°C | 105°C |
| 8.2 | | 10.42 | 11.37 | 12.16 | 13.09 | 14.23 | 15.10 | 15.94 | 16.23 | 16.98 |
| | ⊥ | 18.32 | 19.47 | 20.11 | 21.42 | 22.37 | 22.90 | 23.42 | 24.78 | 25.32 |
| 17.12 | | 8.43 | 8.90 | 9.24 | 9.79 | 10.21 | 11.80 | 12.72 | 13.41 | 14.10 |
| | ⊥ | 17.39 | 18.00 | 18.47 | 19.41 | 20.83 | 21.74 | 22.71 | 23.62 | 24.83 |
| 29.42 | | 4.31 | 4.90 | 5.70 | 6.92 | 7.91 | 8.42 | 0.53 | 10.43 | 11.84 |
| | ⊥ | 16.80 | 17.80 | 18.32 | 19.11 | 20.52 | 20.99 | 21.43 | 22.84 | 24.12 |
| 42.37 | | 0.62 | 0.74 | 0.92 | 1.10 | 1.14 | 1.20 | 1.27 | 1.36 | 1.47 |
| | ⊥ | 15.93 | 16.24 | 17.32 | 18.42 | 18.99 | 19.92 | 21.11 | 22.10 | 23.80 |
| 54.1 | | -0.89 | -0.80 | -0.64 | -0.64 | -0.64 | -0.62 | -0.60 | -0.62 | -0.62 |

Tab. II. Termiczna odporność złączy lutowanych stopem SnPb40 z włóknem węglowym o ułożeniu równoległym na narażenia termiczne w zakresie od 20 do 100°C.

| Złącza | procent objętościowy włókien | wytrzymałość termiczna złącza (liczba cykl) |
|---|------------------------------|---|
| ceramika korundowa-ceramika korundowa (współczynnik rozszerzalności termicznej $6.7 \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ w 25°C) | 0 | 98 ± 3 |
| | 8.2 | 104 ± 4 |
| | 17.12 | 149 ± 2 |
| | 29.42 | 183 ± 9 |
| | 42.37 | 91 ± 1 |
| | 54.1 | 81 ± 6 |
| ceramika korundowa - kowar /współczynnik rozszerzalności termicznej $5.3 \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ w 25°C/ | 0 | 112 ± 1 |
| | 0.2 | 119 ± 2 |
| | 17.12 | 178 ± 8 |
| | 29.42 | 210 ± 12 |
| | 42.37 | 107 ± 4 |
| | 54.1 | 96 ± 3 |

Kompozyty zawierające 14% i 30% włókien wymieszanych z miedzią charakteryzowały się mikrostrukturą niejednorodną, włókna były rozmieszczone nierównomiernie, większym skupiskom włókien, towarzyszyła porowatość. Zmierzone i wyliczone wartości oporności kompozytu dla przekroju osiowego i poprzecznego przedstawiono na rys. 3. Wzrost oporności właściwej obserwuje się już dla udziału objętościowego włókien wynoszącego 0.1, dla przekroju poprzecznego jest on prawie dwukrotnie wyższy niż dla przekroju osiowego. Dla udziału objętościowego 0.3 oporność właściwa w kierunku osiowym kompozytu wynosi ok. $4 \mu\Omega\text{cm}$ (dla czystej miedzi $2 \mu\Omega\text{cm}$), a w kierunku poprzecznym ok. $7 \mu\Omega\text{cm}$.

Zmianę rozszerzalności liniowej w funkcji temperatury kompozytu Cu-Ni /włókno węglowe i stop Cu-Ni/ włókno węglowe z dodatkiem 4% Cr przedstawiono na rys. 4 [4].

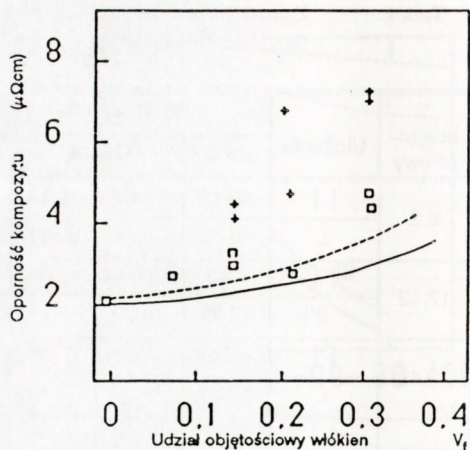
Dla kompozytu z czystą miedzią w temperaturze 600°C obserwuje się obniżenie rozszerzalności liniowej z wartości $10 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ do $7 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Dodatek Cr do osnowy metalicznej w ilości 4% praktycznie nie wpływa na zmianę wartości rozszerzalności w temperaturze 600°C.

Przewodnictwo cieplne kompozytów złożonych z włókien węglowych i miedzi jest cechą bardzo ważną. Wiąże się to z możliwością zastosowania tych kompozytów do pracy w warunkach w których winny szybko odprowadzać ciepło jak np.: elektrody do zgrzewania oporowego, styki elektryczne czy przekładki dylatacyjne. Przewodnictwo cieplne w oczywisty sposób zależne jest od ułożenia włókien i od ich ilości w macierzy metalowej.

Ogólnie można przyjąć, że przewodnictwo cieplne kompozytu zależy nie tylko od przewodnictwa macierzy metalowej i włókna, ale także od grubości warstwy pokrywającej włókno ewentualnej porowatości i mikrostruktury warstw pośrednich powstałych pomiędzy włóknami i matrycą metalową. Pomiar przewodnictwa cieplnego lub jego rachunkowe oszacowanie jest zagadnieniem złożonym.

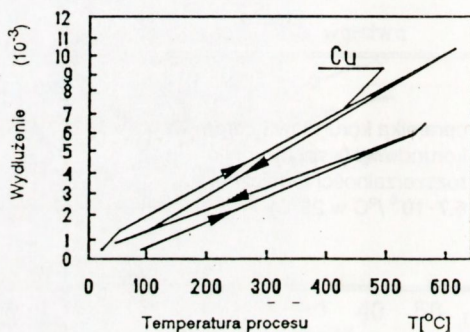
2. STAN LITERATURY

Wraz z otrzymaniem wysoko wytrzymałych włókien węglowych - co miało miejsce w połowie lat sześćdziesiątych - rozpoczęto prace nad kompozytami włókno węglowe - żywica. Materiały te są obecnie w powszechnym użyciu, a procesy fizyko-chemiczne towarzyszące ich otrzymywaniu są właściwie w pełni poznane. Nieco później rozpoczęto prace nad jeszcze bardziej obiecującymi (jeśli chodzi o właściwości) kompozytami - włókno węglowe - matryca metaliczna. Pierwszy patent na kompozyt włókno węglowe - matryca aluminiowa otrzymywanych metodą infiltracji, uzyskała w 1970 roku firma Alcoa [5]. Od tego czasu opracowano i opatentowano wiele metod otrzymywania kompozytów włókno węglowe - matryca metaliczna, ale do tej pory podstawy mechanizmu tworzenia się tych materiałów nie są w pełni zbadane. W połowie



Rys. 3. Oporność kompozytu miedź - włókno węglowe w funkcji zawartości włókien. Obliczenia wg modelu Eshelby wykonano dla udziału 0.4.

Krzywa (•) i punkty pomiarowe □ dotyczą przekroju osiowego.
Krzywa (-) i punkty pomiarowe + dotyczą przekroju poprzecznego.



Rys. 4. Wydłużenie termiczne czystej miedzi i kompozytu Cu-Ni - włókno węglowe.

lat osiemdziesiątych MIT wraz z innymi czołowymi placówkami naukowymi opracował specjalny program badań, którego celem było wyjaśnienie podstaw procesów zachodzących w procesie infiltracji kompozytu (jednej z metod otrzymywania).

Z opracowanych metod najczęściej wykorzystywana jest [6]: metoda z pogranicza metalurgii proszków, w której metal w postaci proszku, sprasowywany jest z włóknami węglowymi w temperaturze, w której proszek się spieka, lub metoda prasowania na gorąco włókien węglowych pokrytych wcześniej odpowiednim metalem, trzecia - to infiltracja ciekłego metalu w tkaninę z włókien węglowych.

Wszystkie te metody muszą jednak gwarantować następujące warunki:

- włókna nie mogą być uszkodzone w procesie,
- rozłożenie włókien w matrycy musi być równomierne, a ich ukierunkowanie odpowiednie i wynikające z przeznaczenia kompozytu,
- kształt i wielkość kompozytu powinny być w miarę dowolne,
- zapewnione musi być otrzymanie doskonałego połączenia w strefie przejściowej włókno - metal.

Korzystanie przy produkcji z którejs z wymienionych metod jest limitowane gatunkiem matrycy. W przypadku metali, które mogą tworzyć węgliki - istnieje niebezpieczeństwo (w zależności od termodynamicznych warunków procesu) uszkodzenia włókien lub, gdy proces jest kontrolowany powstawania węglików - czyli defektów struktury. Metoda infiltracji jest ograniczona do niewielkiej liczby metali, może być stosowana dla magnezu ale np. eliminuje nikiel który w temperaturze topnienia bardzo szybko reaguje z węglem. W przypadku aluminium, które również może tworzyć węgliki, proces należy prowadzić w temperaturze bliskiej punktu topnienia gdyż wtedy reakcje (i powstawanie węglików) przebiegają bardzo powoli i można mieć nadzieję, że liczba powstałych defektów nie będzie mieć znaczącego wpływu na właściwości kompozytu.

Dobre, równomierne rozłożenie włókien najłatwiej uzyskać można stosując prasowanie na gorąco pokrytych włókien, natomiast ani metoda infiltracji ani spiekania nie zapewniają już takiej homogeniczności kompozytu. Najważniejszym jednak problemem, który do tej pory nie jest w pełni ani zbadany ani rozwiązany - jest wytworzenie adhezji pomiędzy metalem i włóknem. Jedną z metod jest tu nakładanie na włókno bardzo cienkiej warstwy metalu, ściśle do włókna przylegającej.

Jedna z najnowszych prac opublikowana w maju 1991r przez Belgijski Instytut Metali [4] dotyczyła otrzymania kompozytu włókno węglowe - matryca miedziana, materiału o bardzo dobrej wytrzymałości temperaturowej i mechanicznej, a także o doskonałym przewodnictwie elektrycznym i cieplnym. Bariere braku zwilżalności, autorzy pracy pokonali, w tym przypadku, dodając do miedzi aktywnego chromu. Proszek (Cu 5% + Ni + 0.2-4% Cr) o uziarnieniu odpowiednio 16 μm , 8 μm i 9 μm mieszano z wodą destylowaną i dodatkiem aktywującym powierzchnię ziaren - Truton 100 firmy Rohm and Haas oraz włóknami węglowymi o średnicy 10 μm i długości 10 mm, następnie suszono i z materiału tego wycinano pastylki. Pastylki te umieszczano w matrycy grafitowej i prasowano na gorąco w próżni w temperaturze 860°C pod naciskiem 17 MPa w czasie od 60 do 120 min. Nacisk utrzymywano aż do uzyskania przez kompozyt temperatury około 20°C.

3. PODSTAWOWE TECHNIKI

3.1. Infiltracja

Wypełnienie włókien węglowych osnową w stanie ciekłym można przeprowadzić stosując jedną z metod: nasycania kapilarnego, infiltracji ciśnieniowej, nasycania próżniowego.

Nasycanie kapilarne stosuje się w przypadku dobrej zwilżalności przez ciekłą osnowę oraz przy znacznym nasyceniu objętościowym włóknami węglowymi. Zasady wytwarzania kompozytów metodą infiltracji przedstawiono schematycznie na rys. 5.

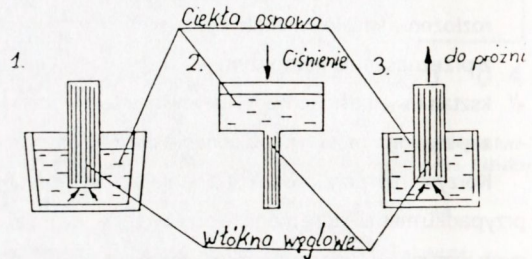
Podczas nasycania kapilarnego ciekła osnowa wypełnia przestrzeń pomiędzy włóknami w wyniku swobodnej migracji po powierzchni, w pozostałych dwóch przypadkach czynniki zewnętrzne - ciśnienie lub próżnia powodują wymuszony przepływ cieczy przez warstwę włókien.

Regulując zwilżalność i reaktywność włókien przez stosowanie pokryć i atmosfer ochronnych oraz zmniejszając lepkość ciekłej osnowy można metodą infiltracji produkować kompozyty z różnorodnych materiałów. Dobrą zwilżalność węgla (mierzoną wielkością kąta granicznego) wykazują następujące metale: Co - 48°, Fe - 37°, Ni - 45°, Si - 15° [8]. Stosując te metale, jako pokrycia na włókna bądź, jako dodatki stopowe do osnowy można znacznie poprawić warunki infiltracji.

Autorzy niniejszego artykułu prowadzili prace w zakresie nasycania kapilarnego. W przypadku stopu AgCu28 proces wykonano w atmosferze H₂ o punkcie rosy - 45°C, w temperaturze 850°C. Kompozyt ze stopem AlSi6 wykonano w próżni 1.33·10⁻⁹ MPa w temperaturze 600°C. Czas infiltracji wynosił w obu przypadkach 5 min.

3.2. Odlewanie w próżni

Znane i opisane są dwie odmiany tego procesu: odlewanie z wypełnianiem od dołu i odlewanie z wypełnianiem od góry [5]. Odlewanie z wypełnianiem od dołu jest zalecane do produkcji kompozytów których temperatura topnienia metalu matrycy jest poniżej 1200°C i od tej temperatury uzależniony jest dobór materiału, z którego wykonana jest rura, przez którą ciekły metal przechodzi do włókien. Proces migracji w tej metodzie trwa 5 - 30 sek, a prędkość krzepnięcia ciekłego metalu jest zależna od wielkości rury i zawiera się w przedziale od 1°C na sek. do 1°C na 2 - 3 minuty. W procesie tym metal topi się w próżni w odpowiednim naczyniu które znajduje się pod naczyniem z włóknami, a następnie na ciekły metal wywierane jest odpowiednie ciśnienie, które włącza metal do rury łączącej oba naczynia. Metal wchodzi od dołu do zasobnika z włóknami, w którym jest próżnia aż do pełnego wypełnienia i tam krzepnie. Ciśnienie przez cały



Pys.5. Zasady wytwarzania kompozytów z włóknami węglowymi z zastosowaniem stopionej osnowy;

- 1 - nasycanie kapilarne;
- 2 - infiltracja ciśnieniowa;
- 3 - nasycanie próżniowe.

czas jest kontrolowane i wzrasta w momencie inicjacji procesu krzepnięcia.

W procesie odlewania z wypełnianiem od góry - obie komory: topnienia i odlewania są częściami tej samej matrycy. Również źródło podgrzewania obu komór w odróżnieniu od poprzedniego procesu jest jedno. Komora topnienia znajduje się ponad formą z włóknami. Stopiony w próżni metal spływa na włókna przechodząc przez filtr ceramiczny oddzielający obie komory. Metoda ta ma zastosowanie do produkcji kompozytów, których metal matrycy ma temperaturę topnienia powyżej 1200°C. Przy zastosowaniu odlewania od góry można uzyskać kompozyty o gęstości 99.7% gęstości teoretycznej. Metoda ta jest jedną z najszybszych i jednocześnie najtańszych.

Pewną odmianą odlewania z wypełnianiem od góry, jest zalewanie od góry, różnica polega na tym, że metal topiony jest w odseparowanej komorze i na tym, że podgrzewanie obu komór jest niezależne. Metoda ta znajduje zastosowanie dla kompozytów, których metaliczna matryca ma temperaturę topnienia powyżej 1600°C. Wymiary produkowanego kompozytu są dowolne.

3.3. Prasowanie pod ciśnieniem

Proces ten opisano powyżej w pkt. 2 przedstawiając prace Belgijskiego Instytutu Metali. Pewną odmianę tego procesu opracowano we Francji [6]. Długie (20 - 40 cm) włókna węglowe umieszczano w wysokiej cylindrycznej matrycy grafitowej nad włóknami znajdował się metal. Matryca była nagrzewana poprzez induktor zasilany z generatora wysokiej częstotliwości. W momencie stopienia metalu nad jego powierzchnię wprowadzano argon pod ciśnieniem $(5 - 10) \cdot 10^{-1}$ MPa. Gaz wciągał ciekły metal, który penetrował pomiędzy włókna. Uporządkowanie włókien uzyskiwano mieszając je z parafiną w temperaturze 100°C.

Prace własne autorów artykułu dotyczące infiltracji włókien węglowych przez stopy AgCu28 i PbSn63 były prowadzone w podobny sposób.

3.4. Odlewanie folii

Technologia wytwarzania kompozytu włókno węglowe - miedź, metodą odlewania folii umożliwia wykorzystanie, zarówno włókien ciągłych, jak i ciętych.

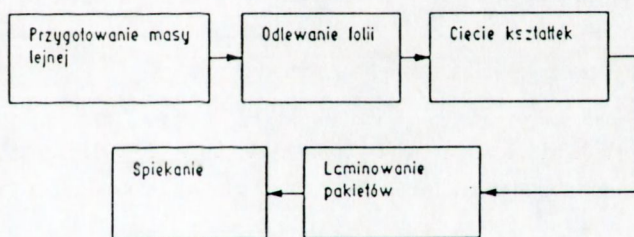
Folię wytwarza się z proszków miedzi, lub jej tlenków, oraz komponentów organicznych tzn. żywicy termoplastycznej, plastyfikatorów i substancji powierzchniowo czynnej.

Schemat wytwarzania folii przedstawiono na rys. 6.

W wyniku spiekania otrzymuje się monolityczny korpus metalowo - ceramiczny; w metalowej matrycy znajdują się rozmieszczone włókna węglowe.

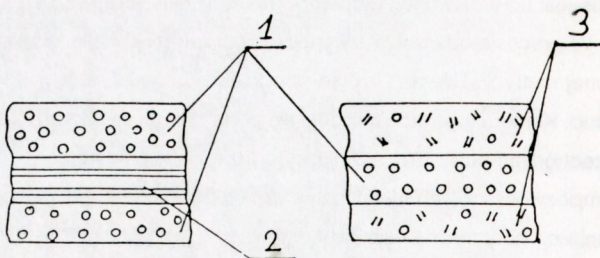
Przykłady możliwych rozwiązań rozmieszczenia włókien przedstawiono na rys. 7.

Proces spiekania dotyczy w zasadzie zagęszczenia matrycy metalowej. Obejmuje on dwa zasadniczo etapy:



Rys.6. Schemat wytwarzania kompozytów matryca metalowa - włókno węglowe.

- odparowanie, rozkład i spalanie organicznych składników folii (ok. 400°C) - rys. 8
- spiekanie osnowy kompozytu metal - włókno węglowe. Przy wzroście temperatury następuje rozrost ziaren i kurczenie się matrycy metalowej.



Rys.7. Sposób rozmieszczenia włókien w laminacie trójwarstwowym:

- 1 - włókno długie umieszczone prostopadle do przekroju folii
- 2 - włókno długie umieszczone równoległe do przekroju folii
- 3 - włókno krótkie wymieszane w sposób przypadkowy.

Oba etapy spiekania przeprowadza się w atmosferze azotu lub wodoru. Skurczliwość matrycy metalowej jest trudna do przewidzenia, z uwagi na trudny do kontroli stan wstępnego zgęszczania ziaren.

W pracach własnych do wytwarzania folii miedziowej wykorzystano tlenek miedziowy (czysty). Masa łączna zawierała ok. 67% tlenku miedziowego 6% t.alanu dwubutyłu 6% poliwinylbutyralu 6% alkoholu etylowego oraz 15% trójchloroetylenu. Zastosowano włókno węglowe otrzymywane z włókien poliakrylonitrylowych (PAN), produkcji Instytutu Włókien Chemicznych w Łodzi, pokryte warstwą niklu galwanicznego.

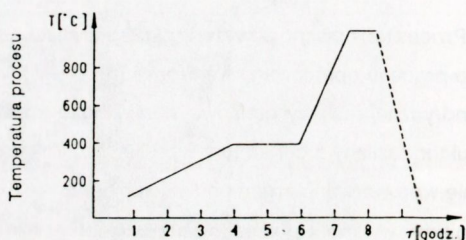
Płytki z folii o wymiarach 9.2 x 9.2 x 0.5 mm laminowano pod naciskiem 80 kG/cm² w temperaturze 80°C w czasie 15 min. Proces spiekania przeprowadzono wg krzywej temperaturowej przedstawionej na rys. 8 w atmosferze N₂ o zawartości O₂ ok. 40 ppm. Stosunek objętości włókien do objętości osnowy wynosił:

$$\frac{W_W}{W_{Cu}} = \frac{1.4 \text{ mm}^3}{4.2 \text{ mm}^3} = 0.3$$

Skurczliwość liniowa laminowanych podwójnych pakietów wynosiła: w temp. 920°C - 7%, 960°C - 9.3%, 1000°C - 15%, 1040°C - 23%.

3.5. Zgrzewanie objętościowe kompozytu włókno węglowe - miedź

Jedną z technik, która może być wykorzystana przy produkcji kompozytu włókno węglowe - miedź jest



Rys.8. Krzywa spiekania kompozytu miedź - włókno węglowe.

zmodyfikowany proces zgrzewania objętościowego. Klasyyczne zgrzewanie objętościowe polega na zgrzewaniu oczyszczonych i w miarę potrzeby rozdrobnionych odpadów metalowych np. wiórów. Materiał wyjściowy podlega wstępnemu sprasowaniu, a następnie zgrzewaniu w całej objętości wypraski [9].

W eksperymentach przedstawionych poniżej połączono techniki zgrzewania objętościowego z procesem spiekania proszku pod ciśnieniem. Metoda ta może być stosowana zarówno do otrzymywania kompozytów o włóknach dyskretnych, jak i ciągłych.

Prasowanie na gorąco włókien węglowych z miedzianą matrycą odbywa się w wysokiej temperaturze przy stosunkowo małych naciskach, co zapobiega uszkodzaniu włókien węglowych.

Do prób przeprowadzanych przez autorów użyto włókna węglowe czyste i pokrywanego miedzią i niklem oraz miedzi czystej i domieszkowanej dodatkami aktywnymi takimi jak cynom i cyrkon. Pokrywanie włókien węglowych miedzią lub niklem miało na celu polepszenie ich zwilżalności przez czystą miedź.

W trakcie eksperymentu wykonywano kompozyty warstwowe i objętościowe.

Przy otrzymywaniu kompozytu objętościowego włókna węglowe były bardzo drobno cięte a następnie dokładnie mieszane z czystym bądź domieszkowanym, składnikami aktywnymi, proszkiem miedzianym (rys. 9a). Dokładne wymieszanie zapewnia przestrzennie równomierne rozłożenie włókien węglowych. Powstaje więc kompozyt o własnościach izotropowych. W kompozytach warstwowych, włókna węglowe były pocięte na dłuższe odcinki i układane naprzemian z proszkiem miedzianym (rys. 9b).

Próby zgrzewania objętościowego włókien węglowych z miedzią i jej stopami prowadzono w zgrzewarce dyfuzyjnej po odpowiedniej jej modyfikacji. Zapewniała ona możliwość uzyskania odpowiednio wysokiej temperatury, próżni i ciśnienia.

Schemat zmodyfikowanego procesu zgrzewania objętościowego przedstawiono na rys. 10.

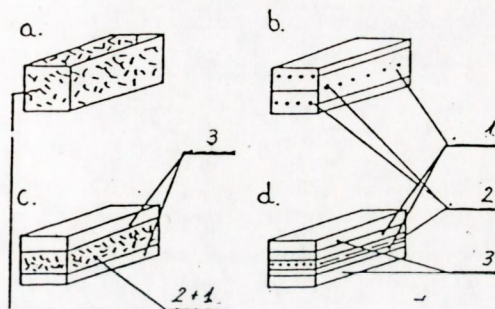
Próby zgrzewania objętościowego prowadzono w następującym zakresie parametrów:

$$T = 750 - 1050^{\circ}\text{C}$$

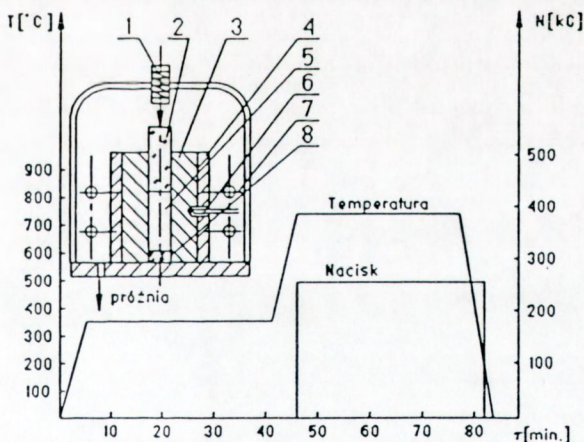
$$t = 15 - 30 \text{ min}$$

$$N = 250 - 450 \text{ kG}$$

$$\text{i próżni rzędu } 2.66 \cdot 10^{-9} \text{ MPa.}$$



Rys. 9. Schematyczne rozmieszczenie włókien węglowych w matrycy metalowej folii Cu
1. proszek Cu
2. włókna węglowe
3. folia Cu



Rys. 10. Cykl zgrzewania objętościowego kompozytu.
1 - nacisk 2 - element ceramiczny
3 - matryca grafitowa 4 - obejma
5 - wzбудnik 6 - termopara
7 - kompozyt 8 - podkładka ceramiczna

Na rys. 10 przedstawiono przykładowy cykl grzania i chłodzenia oraz przebieg nacisku zastosowany w tym procesie.

Stosunkowo długi przystanek temperaturowy w 300 - 350°C wynika z konieczności dobrego odgazowania składników kompozytu, jak i grafitowej matrycy. Zapewnia to osiągnięcie maksymalnie wysokiej próżni.

Interesujące wyniki można otrzymać stosując zgrzewanie objętościowe folii miedzianej z proszkiem miedzianym i włóknami węglowymi. W ten sposób można otrzymywać kompozyty warstwowe o własnościach izotropowych (rys. 9c) lub anizotropowych (rys. 9d) w płaszczyźnie. Charakteryzują się dość równomiernym rozłożeniem włókien oraz niską porowatością ($< 3\%$). W badaniach uzyskano kompozyty o zawartości włókien węglowych 10, 20 i 40% objętości.

4. BADANIA MIKROSTRUKTURY

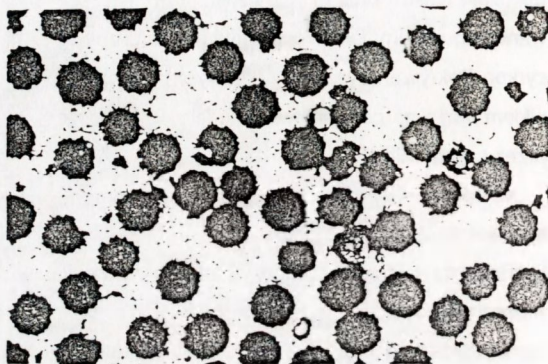
Kompozyty włókno węglowe - matryca metaliczna poddawane są badaniom strukturalnym mającym na celu określenie ich homogeniczności, wielkości ziaren stopu metalicznego, ewentualnego występowania wtrąceń węglików, itd. Prace te prowadzi się stosując mikroskopię optyczną, skaningową, badania rentgenostrukturalne. Należy podkreślić bardzo skomplikowaną preparatykę próbek wynikającą z różnic twardości materiałów składowych.

Na rys. 11 przedstawiono mikrostrukturę kompozytu włókno węglowe pokryte warstwą Ni stop AgCu28, wykonanego metodą nasycania kapilarnego.

Mikrostrukturę kompozytu spiekane w temperaturze 1040°C w atmosferze azotu przedstawiono na rys. 12.

Poniżej przedstawiono strukturę kompozytów włókno węglowe - miedź otrzymanych przez autorów pracy, przy zastosowaniu metody zgrzewania objętościowego: czystego proszku miedzianego z włóknami węglowymi niepokrytymi (rys. 13a) z włóknami pokrytymi miedzią (rys. 13b) z włóknami pokrytymi niklem (rys. 13c), a także proszku miedzianego z niewielkimi dodatkami cyrkonu i chromu z włóknami węglowymi niepokrytymi (rys. 13d).

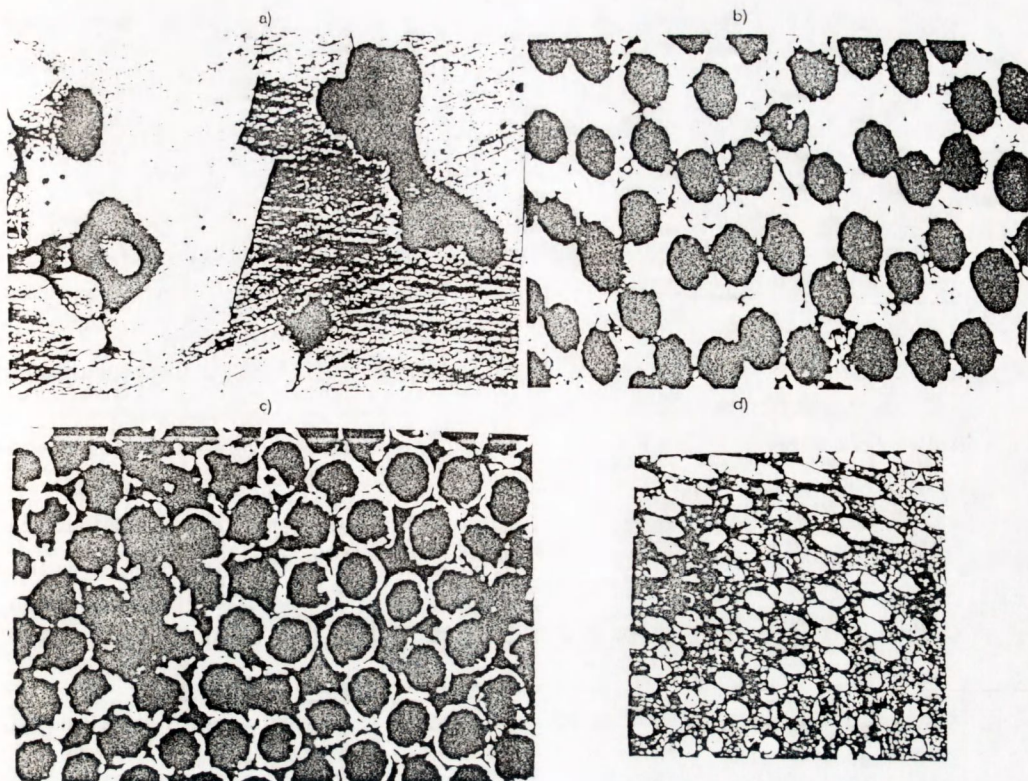
Głównym celem badań strukturalnych jest obserwacja warstwy pośredniej włókno węglowe - metal, której budowa jest wyznacznikiem właściwości kompozytu.



Rys.11. Mikrostruktura kompozytu włókno węglowe pokryte Ni stop AgCu28. Pow. x 1000.



Rys.12. Mikrostruktura powierzchni kompozytu miedź-włókno węglowe wykonanego techniką odlewania folii spiekane w temp. 1040°C w atmosferze N_2 . Pow. x 1000.



Rys.13. Mikrostruktura kompozytu:

- a) czyste włókno węglowe - miedź.
- b) włókno węglowe pokryte miedzią - miedź.
- c) włókno węglowe pokryte niklem - miedź.
- d) włókno węglowe czyste - miedź z Cr i Zr.

Pow. x 800.

Pow. x 1000.

Pow. x 1000.

Pow. x 400.

5. PODSUMOWANIE

Jak widać z przeglądu literatury i prac własnych wykonanych przez zespół autorski, kompozyty włókno węglowe - metal charakteryzują się dobrymi właściwościami: mechanicznymi, elektrycznymi i cieplnymi. Dodatkową zaletą tych materiałów jest możliwość kształtowania ich właściwości poprzez odpowiedni dobór procentowy włókien i ich formy w matrycy metalowej. Na właściwości kompozytów można wpływać poprzez dobór warstw pośrednich pomiędzy włóknami a matrycą metalową, przez odpowiednie powlekanie włókna oraz przez przyjęcie odpowiedniej metody wytwarzania. Możliwości te stwarzają perspektywę wykorzystania kompozytów włókna węglowe - metal do takich zastosowań jak np. elektrody do zgrzewania oporowego, spoiwa do spajania, elementów o podwyższonej wytrzymałości, styki elektryczne narażone w trakcie pracy na procesy erozyjne lub podkładki dylatacyjne (dobrze odprowadzające ciepło) w półprzewodnikowych elementach mocy.

Dotychczasowe doświadczenia własne upoważniają nas do stwierdzenia, że zarówno zgrzewanie

objętościowe jak i technika foliowa mogą być metodami umożliwiającymi produkcję kompozytów włókno węglowe - miedź w Polsce.

BIBLIOGRAFIA

1. K.Konsztowicz: Kompozyty wzmacniane włóknami. Postawy technologii Kraków, AGH 1983
2. C.T.Ho and D.D.L.Chung: Carbon fiber reinforced tin-lead alloy as a low thermal expansion solder preform. *J. Mater. Res.* 5, 1990, 6, 1266-1270.
3. A.F.Whitehouse C.H.Warwick T.W.Clyne W: Electrical resistivity of copper reinforced with short carbon fibers. *J. of Mater. Sci* 26, 1991, 22, 6176-6182.
4. Huybrechts F. Delannay F.: Processing of carbon fibre reinforced copper based composites with chromium additions for control of interface adhesion, *Powder Metallurgy* .34, 1991, 4, 281-284.
5. A.J.Cook P.S.Werner - "Pressure infiltration casting of metal matrix composites" - *Materials Science and Engineering* - A144, 1991, 189-206.
6. "Composite materials with a metallic matrix and carbon fibers" - J.Maice R.Gremion J.Rappenean G.Jonguet - *Carbon Fibres: Their Composites and Application* - The Plastic Institute - London 1971.
7. *Joining Ceramics Glass and Metal* 1989, 3-16.
8. M.Stępień, W.Włosiński *Problemy badawcze w technologii zgrzewania objętościowego Przegląd Mechaniczny* 1991, 6
9. T.D.Fadale M.Taya: Effective thermal conductivity of composites with fibre-matrix debonding of *Met.Sci. Letters* 10, 1991, 1,2, 682-684.