

---

## PARTICULARITĂȚI ALE UNOR MATERIALE FOLOSITE CA MATRICE

Din cele de mai sus a rezultat că principala condiție pe care trebuie să o îndeplinească matricea unui compozit este să poată îngloba componenta dispersă fără să o distrugă prin dizolvare, topire, acțiune chimică sau mecanică; este important de subliniat că, pentru orice material compus, *matricea* lui stabilește caracteristicile de mediu în care produsul final va putea fi utilizat, cu o mențiune specială pentru intervalul de temperaturi de lucru acceptabile: pentru temperaturi relativ joase, de cel mult câteva sute de grade, prima opțiune este folosirea matricilor *polimerice*, care au avantajul costurilor reduse și ușurinței de prelucrare, prin tehnici consacrate și ușor accesibile.

### A. Matrici de natură organică

Clasificarea materialelor polimerice se poate face, într-o primă abordare, în funcție de comportarea lor atunci când sunt *încălzite*; unele au, în astfel de situații o evoluție similară cu a metalelor, adică se înmoaie și sunt „topite” pentru a fi obligate (inclusiv prin creșterea presiunii de lucru) să capete formele dorite (și în plus, eventual, să infiltreze un anumit aranjament de elemente de armare), apoi sunt solidificate prin răcire; aceste materiale sunt deci *ne-reactive* și sunt denumite global **termoplastice**.

Cealaltă categorie o formează materialele polimerice *reactive* (**termorigide**), compuse în mod obișnuit din rășini organice și aditivi (catalizatori, materiale de umplere) sau constituenți necesari pentru tratamentul chimic al polimerului. În stare netratată se găsesc sub forme diverse (lichide, solide, pulberi) și uneori pot fi activate *parțial* înainte de combinarea cu ranforsantul; la creșterea temperaturii se produce solidificarea materialului, prin reacții chimice ireversibile, care „îngheață” structura moleculară într-o rețea tri-dimensională, iar aceasta nu mai poate fi topită și reformată.

Limita superioară a temperaturilor de folosire pentru materialele din această categorie este dată de *punctul de tranziție vitroasă* (notat de obicei  $T_g$  - *glass-transition*) – reprezentând o caracteristică a fiecărui material, adică acel nivel de temperatură dincolo de care rigiditatea lui scade mult (uneori chiar cu câteva ordine de mărime!).

Compozitele la care materialul polimeric de bază este de tip **termoplastic** (rășini polisulfonice, polietilenă densă, poliamidă, polistiren, PVC etc.) sunt caracterizate prin *tenacitate* superioară și *ciclu de fabricare mai scurt* față de cele cu matrice termorigidă. Pot fi supuse la prelucrări multiple prin încălzire, dar au inconvenientul unei rezistențe slabe la coroziune; sunt compatibile cu procesele de formare la temperaturi înalte și cu fabricarea prin injecție, iar temperaturile lor de lucru sunt limitate, în general, la 400°C.

Dacă matricea este de tip **termorigid** (rășini epoxidice, siliconice, fenolice, poliesterice nesaturate s.a.), atunci plasticitatea materialului global scade odată cu creșterea temperaturii; se admite că astfel de compozite sunt stabile termic până la aproximativ 250°C, fiind caracterizate prin rezistență la coroziune, coeficienți mici de contracție termică, precum și prin proprietăți izolatoare.

Este necesară o evidențiere specială pentru rășinile **epoxidice**, care sunt printre cele mai utilizate matrici de tip polimeric, întrucât au calități mecanice mulțumitoare, sunt ușor de prelucrat și au aderență bună la cele mai multe dintre materialele de armare cunoscute; mai au ca *avantaje* contracția redusă la solidificare, rezistența bună la acizi și solvenți și foarte bună la contactul cu substanțele alcaline; sunt un bun material izolator, ne higroscopic, cu stabilitate termică ridicată și rezistență la arc electric. *Dezavantajele* lor principale sunt fragilitatea pronunțată și deteriorarea proprietăților mecanice în prezența umezelii. Sunt mult folosite la fabricarea structurilor *pre-impregnate* din elemente de armare („prepreg-uri”), dar și în calitate de *adezivi* structurali.

Tot termorigide sunt rășinile **poliesterice** (mai ieftine și cu procesare mai rapidă decât cele epoxidice), dar și compozițiile care conțin **poliimide** – polimeri care se reticulează la cald și formează structuri cu calități foarte bune de izolatori termici și cu rezistență la temperaturi relativ mari (de peste 200°C); se caracterizează prin coeficienți mici de dilatare și rezistență bună la oxidare și la solvenți. Este interesant de menționat faptul că există și poliimide cu comportare termoplastică, fapt pentru care sunt considerate o clasă de tranziție între cele două mari categorii de materiale polimerice.

Materialele de natură organică satisfac multe dintre cerințele care sunt de îndeplinit pentru folosirea lor ca matrice în compozite, dar au și câteva **dezavantaje** importante:

- ◆ rezistență mică la temperaturi ridicate;
- ◆ durată scurtă de menținere în stare lichidă după preparare;
- ◆ conductivitate termică redusă, cuplată cu un coeficient mare de dilatare termică;
- ◆ rezistență relativ scăzută la șocuri mecanice.

### **B. Matrici metalice**

Extinderea continuă a utilizării compozitelor cu *matrice metalică* se explică prin câteva **avantaje** importante, în comparație cu cele clasice, bazate pe materiale plastice, dar și în comparație cu metalele și aliajele lipsite de ranforsare:

- \* stabilitate dimensională, inclusiv datorită coeficientului mic de dilatare;
- \* rezistență mecanică și rigiditate de valori foarte bune;
- \* rezistență la uzură și capacitate de amortizare a vibrațiilor;
- \* conductivitate electrică și termică;
- \* rezistență la aprindere, dar și la temperaturi joase;
- \* porozitate mică;
- \* prelucrabilitate prin așchiere sau prin deformare plastică;
- \* insensibilitate la umezeală și la radiații;

## PARTICULARITĂȚI ALE UNOR MATERIALE FOLOSITE CA MATRICE

- \* control al proprietăților materialului prin posibilitatea de aplicare a unui tratament termic;
- \* posibilitatea (în anumite cazuri particulare) de a se fabrica materialul compozit “in situ” (de exemplu prin solidificare dirijată a aliajelor eutectice).

Există și *puncte slabe*, care nu sunt puține, ale compozitelor bazate pe metale:

- \* valori mediocre ale proprietăților de ductilitate;
- \* sensibilitate la oxidare, dar și la defecte structurale ori la fisuri;
- \* greutate specifică mare;
- \* tendință de corodare la granița dintre elementele de armare și matrice;
- \* necesitatea aplicării unor proceduri complicate, la fabricarea compozitelor armate cu fibre lungi;
- \* punct ridicat de topire (făcând necesară procesarea compozitelor la temperaturi mari).

Ca apreciere globală, în aplicațiile ce implică temperaturi de lucru relativ joase (sub 450°C) se preferă utilizarea ca matrice a unor aliaje de **aluminiiu**; avantajele lor sunt rezistența (inclusiv la coroziune), tenacitatea și prelucrabilitatea mecanică bună, dar și costul scăzut, greutatea specifică mică, varietatea mare de aliaje disponibile, fluiditatea bună (în stare topită) și conductivitatea termică mare. În plus, folosind *titanul* ca element de aliere, se poate îmbunătăți comportarea lor la temperaturi ridicate.

În prezent este remarcabilă extinderea utilizării compozitelor cu matrice din **titan** sau aliaje ale lui, care sunt caracterizate prin densitate relativ scăzută (cam la mijlocul distanței dintre aluminiiu și oțel), rezistență ridicată la tracțiune (menținută până la temperaturi ridicate), rezistență bună la oxidare și la coroziune, fragilitate redusă la rece, ductilitate bună, precum și prin posibilitatea de a se menține sub control interacțiunea chimică a matricei cu materialul complementar din compozit.

Aliajele și compozitele pe bază de titan sunt considerate materialul ideal pentru piesele de motoare și turbine din construcțiile aeronautice, dar sunt scumpe, implicând și costuri mari de fabricare. Între avantajele lor mai sunt de evidențiat punctul ridicat de topire (1670°C), dar și coeficientul de dilatare al titanului, care este mai mic decât al fierului (de 1,4 ori) sau al aluminiiului (de 2,8 ori); ca urmare, compozitele cu matrice de titan au o deosebită stabilitate dimensională la temperaturi ridicate, dar folosirea lor implică și dificultăți tehnologice, întrucât necesită temperaturi de 3 ori mai mari decât cele la care poate fi topit aluminiiul. În plus, fiind și foarte reactive, la procesarea acestor aliaje este necesară protejarea față de atmosferă, de obicei prin vidare, a incintei de lucru.

La o scară mai mică se folosesc ca matrice și aliaje de **magneziu** – mai ușor decât aluminiiul și titanul, dar cu afinitate mare pentru oxigen, este dificil de prelucrat la rece și foarte sensibil la

coroziune atmosferică, respectiv de **beriliu** – cel mai ușor dintre metalele unifazice; are un modul de elasticitate foarte convenabil pentru preluarea încărcărilor mecanice, mai ridicat ca al oțelului, dar și dezavantajul că este extrem de fragil.

În privința materialelor de armare utilizate în mod curent la fabricarea compozitelor cu matrice metalică, se consideră că fibrele **lungi** sunt de obicei din alumină, sau fibre de bor acoperite cu carbură de siliciu (Borsic), în vreme ce fibrele **scurte** sunt din alumină, sau din alumino-silicați; cele mai folosite elemente de armare de mici dimensiuni sunt particule de carbură de bor, respectiv particule sau whiskere de carbură de siliciu.

În ciuda aparențelor, conceptul de **compozit cu matrice metalică** nu este o creație recentă; încă din anii 1930 s-au folosit *carburile* unor metale ca wolframul, ca elemente de armare, de regulă într-o matrice de cobalt; combinația conduce la un compozit cu proprietăți remarcabile (folosit, de pildă, la fabricarea de plăcuțe active pentru scule așchietoare), care combină duritatea excepțională a unui material ceramic cu rezistența și tenacitatea unui metal.

În anii '60 au fost concentrate mari eforturi pentru realizarea unor materiale bazate pe metale care să aibă proprietăți mecanice mai bune față de metalele obișnuite, de exemplu prin încorporarea unor fibre continue de wolfram, bor sau carbon în aliaje de nichel, de aluminiu sau de titan; unul dintre rezultatele importante ale acestor căutări a fost utilizarea compozitelor de aluminiu, armate cu fibre de bor, în structura navetelor spațiale americane.

### Compozite bazate pe compuși intermetalici

Un pas important în evoluția compozitelor metalice a fost folosirea compușilor intermetalici, reprezentând combinații din cel puțin două elemente chimice (din categoria metalelor) care au proprietatea că energia de interacțiune dintre speciile diferite de atomi este mai mare decât între atomii aceleiași specii; acești compuși sunt faze intermediare, care pot să se formeze la compoziții fixe și să corespundă unor rapoarte bine stabilite între elementele chimice (compuși *definiți*), respectiv să se extindă pe un interval mai larg de compoziții (astfel că se vor numi compuși *de compoziție variabilă*).

Acești compuși se caracterizează prin structuri cristaline *proprie*, deosebite de ale constituenților și *ordonate* în mult mai mare măsură decât structurile aliajelor obișnuite; devine astfel dificilă apariția dislocațiilor și destabilizarea structurii, ceea ce explică (în parte) menținerea până la temperaturi ridicate a calităților mecanice ale compușilor intermetalici; paradoxal, pentru unii dintre ei (cum sunt compușii de nichel și aluminiu) se poate obține chiar o creștere a rezistenței, odată cu creșterea temperaturii de lucru (până la 800°C).

Desigur că structurile cristaline distincte determină și proprietăți fizice și chimice specifice: sunt remarcabile calitățile lor de rezistență la fluj, dar și la fisurare, stabilitate termică, rezistență la oxidare, dar și la coroziune în medii foarte agresive.

Au totuși *dezavantajul* important al ductilității extrem de scăzute, explicată tot prin probabilitatea restrânsă de apariție a unor plane de dislocații; pentru ameliorarea acestui aspect se aplică mai multe tehnici de tip metalurgic, precum solidificarea rapidă a compușilor topiți, sau adăugarea în structură a unor elemente chimice – precum borul, care (chiar în proporții foarte mici) segregă pe granițele cristalelor și le întărește.

## PARTICULARITĂȚI ALE UNOR MATERIALE FOLOSITE CA MATRICE

Calitățile promițătoare ale compușilor intermetalici, care sunt menținute până la temperaturi înalte, nu pot fi exploatate dacă nu se obține creșterea tenacității și a rezistenței la fisurare prin oboseală; în acest sens, prin armarea lor cu fibre, plăcuțe sau particule din materiale *tenace*, se poate ajunge la creșterea puternică a tenacității la rupere, dar și, într-o anumită măsură, a rezistenței la creșterea fisurilor. Un exemplu tipic sunt compușii de formați de Ni și Al, candidați promițători pentru aplicații din domeniul aerospațial, având densitate relativ joasă, punct înalt de topire și rezistență foarte bună la oxidare. Chiar și aceștia au nevoie de creșterea rezistenței la temperaturi înalte, astfel că sunt întăriți cu fibre *ceramice*, ducând la obținerea unor compozite cu rezistență mare, în condițiile unei densități chiar mai mici decât a compusului nearmat.

Compușii TiAl sunt și ei intens studiați, ca materiale pentru temperaturi înalte (având și densitate mică, de  $3.8\text{g/cm}^3$ ), de exemplu în componente structurale ale unor vehicule de transport de mare viteză. Pentru compozitele care îi au ca matrice, cu armare continuă sau discontinuă, proprietățile le sunt adaptate aplicațiilor, prin încorporarea unor faze ductile – care cresc ductilitatea și tenacitatea la rupere, sau a unor particule sau fibre ceramice, dure – pentru valori și mai bune ale proprietăților la temperaturi înalte. Este interesant că reducerea fragilității lor se poate realiza și prin înglobarea unor particule ductile din alt compus intermetalic, TiNb, în fracții volumice relativ mici (în jur de 10%) - adică un compozit în care ambii constituenți sunt intermetalici.

Tot în categoria compușilor intermetalici se înscriu mult discutatele aliaje *cu memoria formei*, ale căror aplicații cunosc o extindere tot mai mare; este important, între altele, că acești compuși nu conțin metale rare, astfel că au prețuri relativ mici. Un aliaj cu memoria formei are particularitatea că poate fi deformat plastic cu ușurință, dar această deformare poate fi îndepărtată prin încălzire la o anumită temperatură, proprie aceluia aliaj, făcând să se revină spontan la forma inițială a piesei.

Deformația este de obicei total reversibilă, având un nivel mult mai mare decât în cazul materialelor convenționale. Pe de altă parte este posibil ca, la temperaturi înalte, o deformare plastică să poată fi îndepărtată dacă se înlătură încărcarea (proprietate numită „super-elasticitate”).

Deși încă sunt produse într-un volum relativ mic, aceste aliaje au fost introduse cu succes, în ultimii 20-30 de ani, într-o varietate de domenii tehnice. Un câmp foarte promițător pentru aplicarea lor pe scară largă este al aparaturii de comandă la distanță, pentru că permit să se obțină, cu ușurință, la locul de interes, un răspuns prestabilit, folosind stimuli termici sau electrici; în plus, cu elemente de construcție simplă și compactă, fabricate din astfel de materiale, se pot efectua (în mod automat) mișcări complexe.

O aplicație interesantă este fabricarea unor compozite cu elemente de armare din astfel de compuși; de ex. se produc aliaje de aluminiu armate (în fracție volumică de 20%) cu fibre dintr-un astfel de aliaj (NiTi) cu memoria formei; acesta combină rezistența cu tenacitatea și cu o foarte neobișnuită comportare la temperatură, pentru că schimbările provocate în fibre prin încălzire introduc tensiuni care pot echilibra sau diminua tensiunile produse prin încărcarea exterioară.

Odată cu extinderea utilizării în compozite a compușilor intermetalici s-a ajuns la următoarea eșalonare a sistemelor compozite pe intervale de temperaturi de lucru:

- pentru temperaturi *mari* (de până la 1000°C), sunt recomandate matrici din **titan** sau intermetalici pe bază de titan;
- pentru temperaturi *înalte* (între 1000 și 1300°C) – matrici din  **nichel**  sau intermetalici pe bază de nichel;
- pentru temperaturi *foarte înalte* (între 1300 și 2000°C) – compozite cu matrici **ceramice** (sisteme oxid/oxid).

### C. Matrici de natură ceramică

Compozitele pe bază de ceramice (care de fapt sunt compuși ai metalelor, de tip oxizi, carburi, boruri, nitruri s.a.m.d.) sunt folosite tot mai mult și în aplicații tot mai diverse, datorită unor proprietăți care le sunt specifice:

- \* duritate și rigiditate mecanică de valori ridicate, menținute până la temperaturi înalte;
- \* valori mari ale rezistenței la rupere, la oxidare și la agenți chimici agresivi;
- \* densități de 2-3 ori mai mici, dar valori ale modulului de elasticitate (cuprinse între 380 și 400 GPa) mult mai mari decât ale oțelurilor de duritate medie.

Dezavantajul principal al matricilor ceramice este *fragilitatea* foarte mare, care este explicată prin prezența inerentă a unor defecte de structură, care pot fi interioare sau superficiale; această deficiență poate fi atenuată sensibil tocmai prin introducerea unei faze complementare în matrice, pentru că elementele de armare blochează propagarea microfisurilor în structură, ducând la creșterea tenacității globale a compozitului.

Un aspect particular al acestor compozite este că, adeseori, cele două faze au aceeași compoziție chimică, fiind diferențiate numai prin structura lor cristalină; în orice caz, la realizarea lor se respectă două condiții specifice:

- pentru materialele folosite la temperaturi ridicate, sunt evitate diferențele semnificative între coeficienții de dilatare ai celor două faze (care ar produce tensiuni remanente de valori periculoase pentru stabilitatea compozitului);
- dacă materialul trebuie să preia solicitări mecanice importante, este necesară folosirea unor elemente de armare care au tenacitate mai bună ca a matricei, facilitând transferul de sarcină între constituenți.

Se știe că materiale de natură ceramică - carbură de siliciu (SiC), nitrură de siliciu (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), alumină (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - sunt deseori folosite în aplicații speciale: motoare cu ardere internă, turbine cu gaze, circuite electronice de mare putere, implanturi chirurgicale; aceste substanțe sunt caracterizate prin rigiditate mare și rezistență la temperaturi ridicate (au puncte de topire de peste 2000°C), în condițiile unor greutăți specifice relativ mici.

Pe de altă parte trebuie observat că ceramicele au de obicei alungire și tenacitate la rupere de valori foarte mici, sunt foarte fragile și sensibile la fisurare; aceste dezavantaje pot fi și ele

## PARTICULARITĂȚI ALE UNOR MATERIALE FOLOSITE CA MATRICE

atenuate prin introducerea în structura ceramică a unui material de adaos, într-o formă convenabilă situației abordate. La început s-au folosit ca materiale de bază ceramice de modul relativ jos (de tip sticlă sau sticlo-ceramică), dar progresele treptate au făcut ca în prezent să se folosească ceramice policristaline pentru temperaturi înalte (SiC sau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), armate cu fibre lungi sau scurte, tot dintr-un material ceramic.

Primele compozite ceramice au avut ca matrice sortimente de sticlă, de exemplu sticlă boro-silicat armată cu fibre lungi de carbon, având temperaturi relativ joase de procesare, dar și inconvenientul că rezistența mecanică este și ea limitată de temperatura de lucru; din acest motiv s-a folosit mai ales o variantă de matrice din sticlă-ceramică (litiu-aluminiu-silicat), care permite creșterea temperaturilor de utilizare chiar și peste 1000°C. Se armează de obicei cu fibre tot ceramice (SiC), care își mențin proprietățile de rezistență și de rigiditate cel puțin până la 800°C.

A devenit astfel ceva obișnuit să se discute despre compozite cu ambii constituenți de natură ceramică, fabricați într-o gamă extrem de diversă: sunt recomandate, de exemplu, matrici din categoria ceramicelor policristaline (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), armate cu fibre sau cristale filamentare de carbură de siliciu; aceste compozite au rezistență mai bună la temperatură decât cele pe bază de sticlă, dar sunt foarte sensibile la calitatea interfeței dintre cei doi constituenți ceramici.

O categorie specială o formează compozitele *metal-ceramice*, care sunt mult cercetate pentru dezvoltarea unor materiale care să aibă simultan rezistență mecanică și la fluaj, destinate unor aplicații la temperaturi ridicate; de obicei se adaugă în matricea fragilă un conținut de până la 50% fază secundară ductilă; exemple tipice de *cermet*-uri produse comercial sunt combinațiile WC-Co, WC-Ni sau WC-TiC-Co; acestea permit un grad înalt de control și siguranță pentru performanțele globale ale compozitelor, inclusiv pentru că sunt stăpânite în mare măsură relațiile dintre structură și proprietățile lor.

Se poate aprecia că materialele compozite cu matrici ceramice au proprietăți foarte potrivite cu tendințele actuale de evoluție a tehnologiilor, fiind utilizate în multe domenii ale tehnicii; fabricarea lor industrială nu este însă simplă, iar realizarea din compozite ceramice a unor piese de configurații complexe este problematică, pentru că sunt materiale care se prelucrează greu, cu randamente scăzute și costuri mari.

### **D. Matrici de carbon**

Compozitele pe bază de carbon sunt o categorie specială de materiale compuse, prin structură și posibilități de a fi fabricate, dar și prin proprietățile lor cu totul particulare. Metodele prin care sunt procesate au ca principiu de bază transformarea în carbon, prin operații de **piroliză** (*carbonizare* sau *grafitizare*, deosebite între ele prin nivelul temperaturilor de lucru), a unor eșantioane de materiale inițiale (*precursori*); se poate porni de exemplu de la *țesături* de fibre de armare, *impregnate* cu un anumit material precursor, în etape succesive și apoi supuse pirolizei pentru obținerea matricei de carbon.

Elementele de armare din carbon (de obicei sub formă de fibre lungi) pot să formeze compozite prin înglobare în materiale de bază din toate categoriile, dar matricea de carbon se

## STRUCTURI DIN MATERIALE COMPOZITE

întâlnește practic numai în combinație cu fibre tot de carbon (sau de grafit, care reprezintă o variantă a lor)! În acest sens se vorbește (în ambele variante) despre **compozite C/C**, întâlnite foarte frecvent, sub această notație, în literatura actuală.

Aceste materiale compuse au proprietăți avantajoase pentru aplicații structurale la temperaturi de până la 3000°C (densitate mică, rezistență mecanică menținută până la temperaturi ridicate, stabilitate chimică în mediu *inert*, rezistență ridicată la șocuri termice, rezistență la uzură și proprietăți favorabile de fricțiune la temperaturi mari); sunt folosite la fabricarea unor piese cu destinație specială, așa cum sunt părțile de atac ale aripilor de rachete, componente de reactoare nucleare, cuptoare și furnale, dar și diverse echipamente din domeniul biomedical.

Din această gamă extinsă de aplicații, una dintre cele mai interesante este utilizarea lor ca bază pentru realizarea unor dispozitive de frânare din construcțiile aeronautice; compozitele C/C au excelente proprietăți mecanice și tribologice la viteze înalte de alunecare, care sunt influențate și pot fi dirijate prin dispunerea fibrelor, tratamentul termic aplicat s.a.; în plus, prezintă o *tranziție* de la un coeficient redus de frecare, în regim normal de uzură, către un coeficient de valori mari, în regim de frecare intensă, atunci când produsul ( $p \cdot v$ ) (presiunea și viteza de alunecare) depășește o valoare critică; această tranziție este asociată și unui prag (situat la 330-400°C) al temperaturii de la interfața dintre cele două piese din compozit C/C care alunecă una față de alta.

Principalul dezavantaj al compozitelor din această categorie este tot *fragilitatea* (la fel ca la matricile ceramice), cu influență negativă asupra rezistenței la forfecare, dar și la orice încărcare transversală; sunt vulnerabile și la prezența oxigenului în mediul de lucru (astfel încât trebuie protejate, de obicei, prin acoperiri superficiale, sau prin folosirea unor atmosfere de lucru controlate); sunt însă considerate foarte atractive și pentru studiile teoretice, pentru că simplitatea lor structurală poate contribui la înțelegerea mai adâncă a micromecanicii compozitelor cu armare continuă.