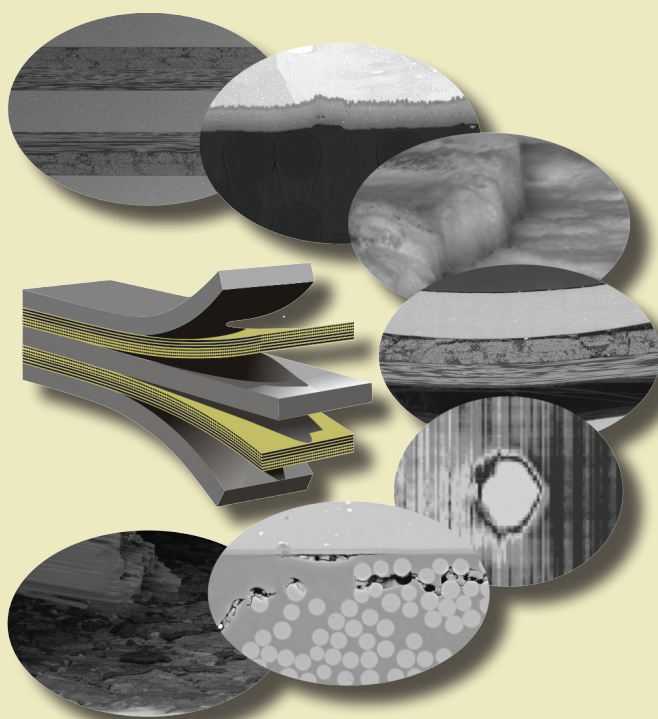




Jarosław Bieniaś

Kształtowanie stanu powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo- -włóknistych z włóknami węglowymi



MONOGRAFIE

Lublin 2018

Kształtowanie stanu powierzchni rozdziału
metal-kompozyt w laminatach metalowo-
-włóknistych z włóknami węglowymi

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 LUBLIN

Jarosław Bieniaś

Kształtowanie stanu powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo- -włóknistych z włóknami węglowymi



Politechnika Lubelska
Lublin 2018

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Józef Kuczmarszewski, Politechnika Lubelska

dr hab. inż. Katarzyna Gawdzińska, prof. Akademii Morskiej w Szczecinie

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2018

ISBN: 978-83-7947-307-6

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatop.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 50 egz.

Spis treści

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń	7
1. Wprowadzenie	9
2. Charakterystyka laminatów metalowo-włóknistych	13
2.1. Właściwości laminatów metalowo-włóknistych	13
2.2. Technologia wytwarzania, zastosowanie i kierunki rozwoju laminatów metalowo-włóknistych	22
3. Powierzchnia rozdziału metal-kompozyt	27
4. Przygotowanie powierzchni metalu.....	31
4.1. Przygotowanie powierzchni stopów aluminium	32
4.2. Przygotowanie powierzchni tytanu.....	37
4.3. Warstwy przejściowe na powierzchni metalu – primer	43
5. Zniszczenie laminatów metalowo-włóknistych w wyniku obciążeń dynamicznych z niską prędkością	45
6. Uzasadnienie podjęcia tematu badań	55
7. Cel i program badań	59
8. Przedmiot i metodyka badań	63
9. Topografia powierzchni	77
10. Właściwości fizykochemiczne powierzchni	81
11. Charakterystyka warstw tlenkowych i struktury laminatów metalowo-włóknistych	85
11.1. Struktura warstw tlenkowych	85
11.2. Mikrostruktura laminatów metalowo-włóknistych	92
12. Właściwości adhezyjne powierzchni rozdziału metal-kompozyt	95
12.1. Odporność na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pękania.....	95
12.2. Odporność na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pękania	98
13. Analiza zniszczenia powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym	103
13.1. Charakterystyka zależności siła-czas	103
13.2. Obszar zniszczenia w laminatach metalowo-włóknistych.....	105

13.3. Charakterystyka zniszczenia międzywarstw kompozytu włóknistego ...	110
13.4. Charakterystyka zniszczenia powierzchni rozdziału metal-kompozyt	112
13.5. Analiza morfologii powierzchni metalu w obszarze zniszczenia	120
14. Podsumowanie i wnioski	127
Literatura	137
Streszczenie	165
Abstract.....	167

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń

γ_s	– swobodna energia powierzchniowa ciała stałego
γ_s^d	– składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanej powierzchni
γ_s^p	– składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanej powierzchni
Θ	– kąt zwilżania
AFM	– mikroskopia sił atomowych (ang. <i>Atomic Force Microscopy</i>)
AHPE	– trawienie powierzchni w alkalicznym nadtlenku wodoru (ang. <i>Alkaline Hydrogen Peroxide Etch</i>)
AIC	– laminat metalowo-włóknisty typu: stop aluminium-kompozyt o osnowie epoksydowej wzmacniany włóknami węglowymi
ARALL	– laminaty metalowo-włókniste typu: Al-kompozyt polimerowy wzmacniany włóknami aramidowymi (ang. <i>Aramid Reinforced Aluminium Laminates</i>)
BSAA	– anodowanie w kwasie borowo-siarkowym (ang. <i>Boric-Sulfuric Acid Anodizing</i>)
BVID	– słabo widoczny obszar zniszczenia (ang. <i>Barely Visible Impact Damage</i>)
CAA	– anodowanie w kwasie chromowym (ang. <i>Chromic Acid Anodizing</i>)
CAI	– próba ściskania (ang. <i>Compression After Impact</i>)
CARALL	– laminaty metalowo-włókniste typu: Al-kompozyt polimerowy wzmacniany włóknami węglowymi (ang. <i>Carbon Reinforced Aluminium Laminates</i>)
CFRP	– kompozyt o osnowie polimerowej wzmacniany włóknami węglowymi (ang. <i>Carbon Fiber Reinforced Polymer</i>)
CLP	– obróbka laserowa (ang. <i>CIBA Laser Pretreatment</i>)
DCB	– konfiguracja obciążenia lub typ próbki do badania odporności na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pękania (ang. <i>Double Cantilever Beam</i>)
EBSD	– dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych (ang. <i>Electron Backscatter Diffraction</i>)
EDS	– spektroskopia promieniowania X z dyspersją energii (ang. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
ENF	– konfiguracja obciążenia lub typ próbki do badania odporności na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pękania (ang. <i>End Notched Flexure</i>)
F_{IRFML}	– odporność laminatów metalowo-włóknistych na obciążenia dynamiczne
F_m	– siła maksymalna podczas obciążenia dynamicznego
FML	– laminaty metalowo-włókniste (ang. <i>Fibre Metal Laminates</i>)
GAD	– gazowy detektor analityczny elektronów wstecznie rozproszonych (ang. <i>Gaseous Analytical Back-Scattered Detector</i>)

GFRP	– kompozyt o osnowie polimerowej wzmacniany włóknami szklanymi (ang. <i>Glass Fiber Reinforced Polymer</i>)
GLARE	– laminaty metalowo-włókniste typu: Al-kompozyt polimerowy wzmacniany włóknami szklanymi (ang. <i>Glass Reinforced Aluminium</i>)
G_I	– współczynnik uwalniania energii w warunkach I sposobu pękania
G_{II}	– współczynnik uwalniania energii w warunkach II sposobu pękania
HTCL	– laminaty metalowo-włókniste typu: tytan-kompozyt polimerowy wzmacniany włóknami szklanymi lub węglowymi (ang. <i>Hybrid Titanium Composite Laminates</i>)
impact	– obciążenie dynamiczne siłą skupioną
low-velocity impact	– obciążenia dynamiczne o niskiej prędkości <10 m/s
MPF	– modyfikowana obróbka fosforanowo-fluorkowa (ang. <i>Modified Phosphate-Fluoride process</i>)
MVF	– wskaźnik określający udział objętościowy metalu w laminacie (ang. <i>Metal Volume Fraction</i>)
NDT	– metody kontroli nieniszczącej (ang. <i>Non-Destructive Testing</i>)
NVID	– niewidoczny obszar zniszczenia (ang. <i>Non Visible Impact Damage</i>)
PAA	– anodowanie w kwasie fosforowym (ang. <i>Phosphoric Acid Anodizing</i>)
PF	– obróbka fosforanowo-fluorkowa (ang. <i>Phosphate-Fluoride process</i>)
primer	– warstwa podkładowa (gruntująca), potocznie „gruntoklej”
R_a	– średnia arytmetyczna rzędnych profilu
R_p	– wysokość najwyższego wzniesienia profilu
R_q	– średnia kwadratowa rzędnych profilu
R_t	– całkowita wysokość profilu
RTM	– kształtowanie przetłoczne kompozytów (ang. <i>Resin Transfer Molding</i>)
R_v	– głębokość najniższego wgłębienia profilu
R_z	– największa wysokość profilu
SAA	– anodowanie w kwasie siarkowym (ang. <i>Sulphuric Acid Anodizing</i>)
SEM	– elektronowy mikroskop skaningowy (ang. <i>Scanning Electron Microscope</i>)
SEP	– swobodna energia powierzchniowa
SHA	– anodowanie w wodorotlenku sodu (ang. <i>Sodium Hydroxide Anodizing</i>)
TFSAA	– wytwarzanie cienkich warstw w procesie anodowania w kwasie siarkowym (ang. <i>Thin Film Sulfuric Acid Anodizing</i>)
TiC	– laminat metalowo-włóknisty typu: tytan-kompozyt o osnowie epoksydowej wzmacniany włóknami węglowymi
TTPA	– ultradźwiękowa wieloprzetwornikowa technika przejścia (ang. <i>Through Transmission Phased Array</i>)
VARTM	– infuzyjna metoda wytwarzania kompozytów (ang. <i>Vacuum Assisted Resin Transfer Molding</i>)
VAST	– obróbka chemiczno-strumieniowo-ściernia (ang. <i>Vought Abrasive Surface Treatment</i>)

1. Wprowadzenie

Rosnące wymagania w stosunku do tworzyw konstrukcyjnych aktualnie stosowanych w technice narzucają opracowanie coraz bardziej zaawansowanych materiałów, pozwalających na uzyskanie oczekiwanych właściwości mechanicznych, większej efektywności konstrukcyjnej, niezawodności i trwałości.

W ciągu ostatnich dziesięcioleci kompozyty o osnowie polimerowej wzmacniane włóknami ciągłymi stały się jedną z podstawowych i najbardziej perspektywicznych grup materiałów w wielu sektorach inżynierii, szczególnie w zastosowaniach lotniczych. Związane jest to z możliwą do osiągnięcia znaczną modyfikacją charakterystyk mechanicznych i fizycznych pod wpływem wprowadzenia włókien wzmacniających do osnowy, co czyni kompozyty niezwykle interesującymi zarówno pod względem poznawczym jak i aplikacyjnym. Postęp w technologii kompozytów otworzył nowe perspektywy dla materiałów o najwyższych właściwościach, do których można zaliczyć kompozyty polimerowe wzmacniane włóknami węglowymi. Nierzadko kompozyty te uznawane były za „panaceum” dla wszystkich zaawansowanych zastosowań inżynierskich. Niemniej jednak, wrażliwość na obciążenia dynamiczne (ang. *impact*), kruchość, ograniczona tolerancja uszkodzeń, trudności w mechanicznym łączeniu, niska odporność na ścieranie, złożone procesy i mechanizmy zniszczenia mogą powodować ograniczenia w ich akceptacji na niektóre zastosowania.

Ograniczenia metali oraz klasycznych kompozytów włóknistych przyczyniły się do opracowania i rozwoju laminatów metalowo-włóknistych (FML) składających się z naprzemiennie ułożonych warstw metalu i kompozytu polimerowego wzmacnianego włóknami ciągłymi. Hybrydyzacja kompozytu włóknistego z metalem pozwala na uzyskanie materiału o doskonałych charakterystykach zmęczeniowych, tolerancji uszkodzenia i odporności na uderzenia dynamiczne. Najbardziej znanymi są laminaty ARALL oraz GLARE.

Aktualnie prowadzone są prace naukowo-badawcze nad II generacją laminatów metalowo-włóknistych, w których oczekiwane jest zastosowanie jako międzywarstw kompozytu polimerowego wzmacnianego włóknami węglowymi, a także zastosowanie warstw tytanowych. Memorandum (2016 r.) zawarte pomiędzy Airbus i Fokker Technologies (GKN Aerospace) dotyczące strategicznego partnerstwa w zakresie badań nad FML może świadczyć o wysokim zainteresowaniu laminatami metalowo-włóknistymi i wskazuje na ich dalszy intensywny rozwój [1, 2]. Prace będą ukierunkowane głównie na inteligentną automatyzację produkcji i rozwój II generacji FML.

W obszarze kształtowania laminatów metalowo-włóknistych zespół badawczy Katedry Inżynierii Materiałowej, Wydziału Mechanicznego Politechniki Lubelskiej pod kierunkiem prof. Barbary Surowskiej prowadzi szerokie i intensywne badania. Obejmują one wytwarzanie FML metodą autoklawową [3–8], metody przygotowania powierzchni metalu [8–12], badania właściwości wytrzymałościowych (statycznych i zmęczeniowych), w tym odporności na obciążenia dynamiczne [13–30]. Ponadto prowadzone są

badania w zakresie charakterystyki struktury laminatów metalowo-włóknistych, badań nieniszczących [13, 31–36], wpływu czynników środowiskowych m.in. wilgotności, podwyższonych i obniżonych temperatur oraz odporności korozyjnej [30, 37–42]. Jednym z głównych obszarów badawczych autora i współpracowników jest również charakterystyka procesów zniszczenia [13, 15, 43–48]. Przedstawione w niniejszej pracy wybrane zagadnienia stanowią jedynie część badań prowadzonych w zakresie laminatów metalowo-włóknistych, w których wiodącą rolę odgrywał autor.

Prace badawczo-rozwojowe zespołu realizowane są w oparciu o badania własne oraz projekty badawcze finansowane przez NCBiR, NCN oraz finansowane ze środków Unii Europejskiej. Należy jednocześnie podkreślić, że źródłem istotnych inicjatyw był projekt kluczowy POIG.01.01.02-00-015/08-00 – Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym (2007–2015), m.in. zadanie badawcze ZB9 – Metaliczne materiały kompozytowe w aplikacjach lotniczych (w tym materiały typu Glare). Projekt był realizowany przez Centrum Zaawansowanych Technologii „Aeronet – Dolina Lotnicza”. Pozwoliło to na stworzenie w Katedrze Inżynierii Materiałowej Politechniki Lubelskiej laboratorium wytwarzania struktur kompozytowych metodą autoklawową. W ramach tego projektu opracowano szereg zgłoszeń patentowych oraz rozwiązań innowacyjnych, gotowych do komercjalizacji, w zakresie laminatów metalowo-włóknistych oraz technologii ich wytwarzania [49, 50–56]. Realizowana przez autora tematyka badawcza wynika również z wieloletniej współpracy z przedsiębiorstwami sektora przemysłu lotniczego: PZL Świdnik i PZL Mielec oraz zapotrzebowania na nowoczesne materiały i technologie materiałowe.

Jedną z najbardziej istotnych kwestii w laminatach metalowo-włóknistych jest kształtowanie powierzchni rozdziału metal-kompozyt, związane z właściwym sposobem przygotowania powierzchni metalu celem uzyskania określonych właściwości fizykochemicznych, odpowiedniej topografii oraz morfologii powierzchni i ma decydujący wpływ na otrzymanie połączenia adhezyjnego o wysokiej wytrzymałości i trwałości. Skuteczny sposób przygotowania powierzchni pozwala na wytwarzanie laminatów o wysokiej jakości, powtarzalnych, zdolnych do przeniesienia wysokich naprężeń i odpornych na działanie warunków środowiskowych. Natomiast brak dobrego połączenia adhezyjnego pomiędzy metalem i kompozytem włóknistym może prowadzić do powstawania niekorzystnych zjawisk na powierzchni rozdziału – rozwarstwień.

Wraz z rosnącym wykorzystaniem laminatów metalowo-włóknistych w przemyśle lotniczym i innych sektorach, zrozumienie procesów zniszczenia staje się niezbędne w projektowaniu, wytwarzaniu i eksploatacji oraz stanowi podstawę do opracowania adekwatnych kryteriów zniszczenia. Analiza procesów zniszczenia wymaga nie tylko dobrej znajomości czynników, które je wywołują, warunków w jakich dany materiał może ulegać zniszczeniu, ale także dokładnego poznania ich mechanizmów. Różnorodność procesów zniszczenia powoduje, że ma ono znaczenie techniczne, ekonomiczne i jest przedmiotem intensywnych badań naukowych. W zakresie laminatów metalowo-włóknistych krajowe dane literaturowe pochodzą w zasadzie z ośrodka reprezentowa-

nego przez autora, a informacje (również zagraniczne) dotyczące procesu zniszczenia, szczególnie na powierzchni rozdziału faz metal-kompozyt, są ograniczone i niewystarczające. Dostępne są jedynie nieliczne publikacje oceniające wpływ przygotowania powierzchni metalu oraz znaczenia powierzchni rozdziału metal-kompozyt w procesach zniszczenia laminatów FML.

W toku badań własnych i analizy stanu wiedzy stwierdzono, że istnieje potrzeba oceny kształtowania powierzchni rozdziału metal-kompozyt, zachodzących zjawisk w obszarze międzyfazowym, w aspekcie otrzymania laminatów o odpowiednich właściwościach adhezyjnych w układzie metal-kompozyt. Dało to podstawę do sformułowania zadań badawczych, które zostały zrealizowane w niniejszej pracy i obejmowały głównie charakterystykę warstwy wierzchniej metalu w zależności od sposobu przygotowania powierzchni, badania odporności na rozwarstwienie powierzchni rozdziału metal-kompozyt oraz analizę zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym o niskiej prędkości w zależności od energii uderzenia.

Praca składa się z dwóch zasadniczych części obejmujących analizę stanu wiedzy oraz badania własne w zakresie kształtowania powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych z włóknami węglowymi.

W części literaturowej w rozdziale 2, przedstawiono ogólną charakterystykę FML w tym ich budowę, technologię wytwarzania oraz wybrane właściwości z uwzględnieniem aspektu oddziaływania powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Przystawiono również wybrane zastosowania laminatów metalowo-włóknistych i kierunki ich dalszego rozwoju.

W rozdziałach 3 i 4 zawarto wybrane zagadnienia w zakresie kształtowania połączeń adhezyjnych, roli warstwy wierzchniej z opisem czynników wpływających na trwałe połączenie metalu z kompozytem w odniesieniu do połączeń klejowych oraz laminatów metalowo-włóknistych. Przedstawiono także wybrane sposoby przygotowania powierzchni aluminium oraz tytanu.

Rozdział 5 obejmuje charakterystykę procesu zniszczenia laminatów poddanych obciążeniom dynamicznym, analizę mechanizmów i form zniszczenia oraz ich związek z powierzchnią rozdziału metal-kompozyt.

Uzasadnienie, cel i program badań wraz z metodyką przedstawiono w rozdziałach 6–8. Natomiast rozdziały 9–11 zawierają wyniki badań własnych obejmujące analizę morfologii i topografii powierzchni metalu oraz badania właściwości fizykochemicznych badanych powierzchni aluminium i tytanu.

Badania odporności na rozwarstwienie powierzchni rozdziału metal-kompozyt w zależności od sposobu przygotowania powierzchni zawiera rozdział 12.

W rozdziale 13 zaprezentowano wyniki badań własnych odporności na obciążenia dynamiczne, charakterystykę procesu zniszczenia oraz rolę powierzchni rozdziału metal-kompozyt w zniszczeniu laminatów metalowo-włóknistych.

Ostatni rozdział (rozdział 14) stanowi syntetyczne podsumowanie uzyskanych wyników badań własnych i wnioski.

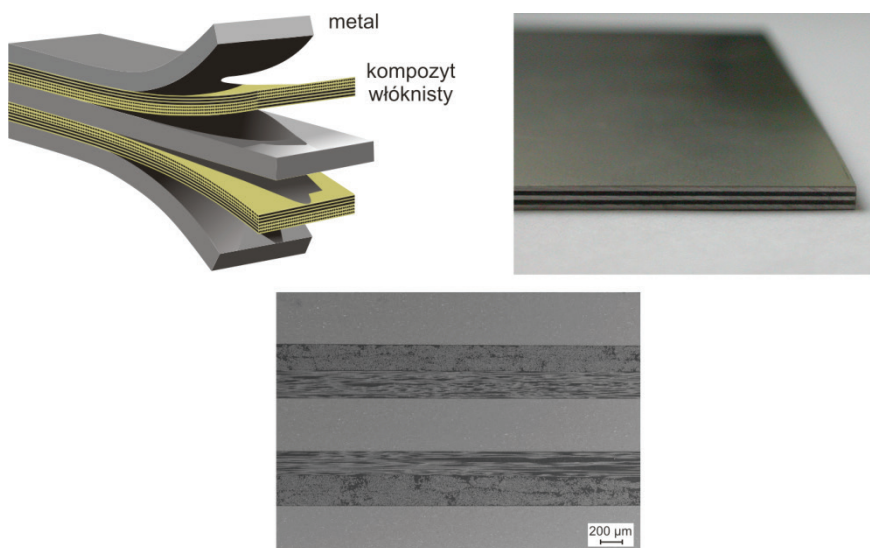
Niniejsza monografia wzbogaca istniejący stan wiedzy w zakresie zaawansowanych materiałów jakimi są laminaty metalowo-włókniste włączając charakterystykę powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Przedstawione opracowanie, określające rolę powierzchni rozdziału metal-kompozyt w procesie zniszczenia laminatów może stanowić podstawę do dalszych prac badawczo-rozwojowych w zakresie kształtowania powierzchni rozdziału metal-kompozyt celem otrzymania połączenia adhezyjnego o odpowiednich właściwościach wytrzymałościowych i trwałości.

2. Charakterystyka laminatów metalowo-włóknistych

2.1. Właściwości laminatów metalowo-włóknistych

Laminaty FML stanowią materiały składające się z na przemian ułożonych warstw metalowych oraz warstw kompozytu o osnowie polimerowej wzmacnianego włóknami ciągłymi (rys. 1) [57–61]. Takie połączenie pozwala na uzyskanie nowej generacji materiałów hybrydowych o udoskonalonych właściwościach w porównaniu do tworzących je poszczególnych komponentów.

Laminaty FML charakteryzują się doskonałymi wskaźnikami sztywności i wytrzymałości w stosunku do gęstości, wysoką wytrzymałością zmęczeniową, odpornością na obciążenia dynamiczne. Ponadto odznaczają się wysoką odpornością na warunki środowiskowe, w tym na korozję, ognioodpornością i wysoką trwałością [57, 62].



Rys. 1. Laminat metalowo-włóknisty typu 3/2; trzy warstwy metalu oraz dwie międzywarstwy kompozytu o osnowie polimerowej wzmacnianego włóknami ciągłymi

Historia laminatów metalowo-włóknistych sięga lat 50. i 60. XX wieku [58, 61]. Prowadzono wówczas prace nad wytworzeniem materiału będącego połączeniem metalu z kompozytem polimerowym wzmacnianym włóknami ciągłymi dla zapewnienia wysokiej wytrzymałości i trwałości połączenia. Ostatecznie po raz pierwszy laminaty FML wytworzono na potrzeby lotnictwa w latach 80. XX wieku w Delft University of Technology (Holandia) [57, 63]. Były to laminaty ARALL, w których wykorzystano stopy aluminium gat. 7075 i gat. 2024 oraz kompozyt z włóknami aramidowymi, zastosowane na drzwi ładunkowe w samolocie wojskowym C17 [57, 58]. Niestety, laminaty ARALL nie znalazły szerokiego zastosowania ze względu na szereg wad wynikających z zastoso-

wanych komponentów (niska wytrzymałość połączenia włókno-osnowa oraz niska wytrzymałość i trwałość na powierzchni rozdziału metal-kompozyt), a także wysoki koszt wytwarzania [57, 64].

W kolejnych latach podjęto prace badawczo-rozwojowe nad laminatami typu GLARE, które składają się z warstw kompozytowych wzmacnianych wysokowytrzymałymi włóknami szklanymi S2 w osnowie żywicy epoksydowej Cytec FM 94 oraz warstw metalowych ze stopu aluminium gat. 2024-T3 lub gat. 7475-T6 [57–59, 64]. Stosowanych jest co najmniej sześć gatunków GLARE [57–59]. Gatunki te różnią się liczbą warstw kompozytu i orientacją kątową włókien wzmacniających. Są one dotychczas jedynymi stosowanymi na skalę przemysłową laminatami metalowo-włóknistymi. Obszerniejsze dane na temat technologii i właściwości tych materiałów zaczęto publikować od 2001 roku po wprowadzeniu GLARE do produkcji samolotu Airbus A-380 [57, 60, 64, 65].

Aktualnie ilość informacji dotyczących właściwości GLARE jest stosunkowo duża. Na uwagę zasługują pionierskie opracowania i badania autorstwa zespołu twórców laminatów z Delft University [57, 62, 63, 66]. Możliwość znacznej modyfikacji charakterystyk mechanicznych i fizykochemicznych FML przez zastosowanie różnorodnych komponentów spowodowała, że stały się one w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych świata. Szerokie badania w zakresie laminatów metalowo-włóknistych prowadzone są również przez Katedrę Inżynierii Materiałowej na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lubelskiej.

Budowa laminatów metalowo-włóknistych powoduje, że właściwości tych materiałów zdeterminowane są nie tylko charakterystykami poszczególnych komponentów, ale także synergicznym oddziaływaniami między nimi. Najważniejsze czynniki wpływające na właściwości FML przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Czynniki wpływające na właściwości laminatów metalowo-włóknistych

Właściwości laminatów metalowo-włóknistych są istotnie ulepszone w stosunku do właściwości indywidualnych metalu i kompozytu. Zastosowanie różnych kombinacji warstw metalowych (np. stopów aluminium, magnezu, tytanu) i kompozytów polimerowych wzmocnianych włóknami szklanymi, aramidowymi, węglowymi oraz możliwość ukierunkowania poszczególnych warstw, a także możliwość tworzenia odpowiednich pakietów laminatu o określonych grubościach i liczbach warstw (zarówno metalu jak i kompozytu polimerowego) pozwalają na kształtowanie pożądanych właściwości FML. Warunkiem uzyskania oczekiwanych właściwości jest dobre połączenie ze sobą osnowy i wzmocnienia oraz dobre połączenie adhezyjne na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Właściwy dobór poszczególnych komponentów oraz metod kształtowania pozwala na zwiększenie odporności laminatu na procesy zniszczenia.

Wytrzymałość statyczna FML

Laminaty metalowo-włókniste charakteryzują się relatywnie bardzo wysoką wytrzymałością [57, 59, 62]. Są one wypadkową właściwości poszczególnych komponentów i zależą przede wszystkim od rodzaju kompozytu włóknistego, jego charakterystyk wytrzymałościowych, a w szczególności właściwości zastosowanych włókien wzmocniających i ich ukierunkowania oraz rodzaju zastosowanego metalu [57–59]. Ukierunkowanie włókien w poszczególnych warstwach stanowi jednocześnie o izotropii bądź anizotropii właściwości [60, 66].

Dominującą rolę w osiągnięciu odpowiedniej wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości w kierunku wzdłużnym (ułożenia włókien) pełni kompozyt, natomiast warstwy metalu wpływają na właściwości w kierunku poprzecznym. W rezultacie wytrzymałość na rozciąganie jednokierunkowych FML jest istotnie wyższa w porównaniu do zastosowanego materiału metalowego. Natomiast właściwości w kierunku poprzecznym dla jednokierunkowych laminatów są nieznacznie niższe od materiału metalowego. Zastosowanie krzyżowego układu warstw kompozytu pozwala na osiągnięcie jednakowych wartości wytrzymałości zarówno w kierunku wzdłużnym jak i poprzecznym. W laminatach metalowo-włóknistych zależności naprężenie-odkształcenie są typową kombinacją wysokiej sztywności i wytrzymałości warstw kompozytu włóknistego oraz dobrej plastyczności warstw metalowych [57, 59, 60]. Wytrzymałość na rozciąganie wybranych laminatów metalowo-włóknistych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wytrzymałość na rozciąganie wybranych laminatów metalowo-włóknistych i tworzących go komponentów (opracowano na podstawie badań własnych oraz [25, 44])

Material ¹	Orientacja włókien	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł Younga [GPa]	Odkształcenie do zniszczenia [%]
Al-włókna szklane	0	919	62,9	4,2
	0/90	603	58,7	3,8
	±45	366	52,3	6,6
Al-włókna węglowe	0	1071	91,4	1,7
	0/90	619	107	1,1
	±45	327	52,9	3,6
Ti-włókna szklane	0	920	95	6,2
	0/90	601	83	7,1
	±45	293	77	7,8
Ti-włókna węglowe	0	1115	123	1,5
	0/90	665	105	1,4
	±45	289	78	6,32
2024-T3	–	472	62,5	15
cpTi (grade 2)	–	502	108	19,6
GFRP	0	1534	46	4,6
CFRP	0	1867	136	1,6

¹ laminaty metalowo-włókniste: układ 2/1; grubość warstwy metalu 0,5 mm; grubość międzywarstwy kompozytu o osnowie epoksydowej 0,5 mm

W przypadku klasycznych kompozytów polimerowych i laminatów metalowo-włóknistych wytrzymałość na ściskanie jest również uwarunkowana ukierunkowaniem włókien wzmacniających [59]. Przy ściskaniu kompozytów z jednokierunkowym ułożeniem włókien, o wytrzymałości decyduje w znacznej mierze wyboczenie włókien. Wyboczenie warstw aluminiowych zazwyczaj następuje wcześniej, tworząc rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Poziom wyboczenia przy ściskaniu ma znaczący wpływ na dalszą nośność konstrukcji [67, 68].

Prowadzone badania wykazały, że pod względem wyboczenia oraz właściwości wytrzymałościowych FML efektywnie mogą zastąpić tradycyjne stopy aluminium w zastosowaniu na lekkie konstrukcje lotnicze. Według danych literaturowych [69, 70] obciążenie wyboczenia dla laminatów GLARE jest około 3 razy większe niż dla elementów

kolumnowych wykonanych z klasycznych laminatów o osnowie epoksydowej wzmocnionej włóknami szklanymi. Ponadto obciążenie niszczące dla laminatów metalowo-włóknistych jest dwa razy wyższe niż dla klasycznych laminatów [71].

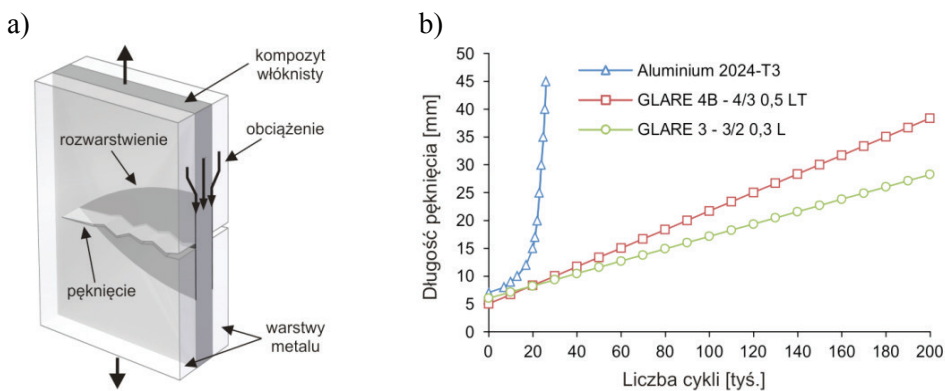
Ocenę właściwości laminatów metalowo-włóknistych oraz wzajemnych relacji pomiędzy komponentami można zobiektywizować wprowadzając wskaźnik określający udział objętościowy metalu w laminacie (MVF) [57, 72]. Jest on zdefiniowany jako stosunek sumy grubości poszczególnych warstw metalowych do całkowitej grubości laminatu. Właściwości wytrzymałościowe FML mogą być prognozowane z wykorzystaniem klasycznej teorii laminatów przy pomocy reguły mieszanin oraz MVF [57, 73]. W rezultacie określa się właściwości mechaniczne laminatów poddanych statycznym próbom wytrzymałościowym dla naprężeń w płaszczyźnie próbki (tj. wytrzymałość na rozciąganie, ścinanie, ściskanie, moduł Younga). Stosując powyższe zależności uzyskuje się wysoki stopień zgodności właściwości wytrzymałościowych wyznaczonych teoretycznie i eksperymentalnie [57, 73], co jest szczególnie istotne w ich prognozowaniu podczas procesu projektowania i tworzenia nowych laminatów składających się z różnych materiałów metalowych oraz kompozytów.

Przeprowadzone dotychczas badania wskazują na istotne znaczenie powierzchni rozdziału włókno-osnowa oraz metal-kompozyt w kształtowaniu właściwości laminatów metalowo-włóknistych. Powierzchnie te pełnią dominującą rolę w przenoszeniu naprężeń w poszczególnych komponentach laminatu. Jakość połączenia pomiędzy poszczególnymi komponentami może wpływać istotnie na wytrzymałość statyczną i zmęczeniową laminatu [11, 60].

Wytrzymałość zmęczeniowa FML

Jedną z najbardziej charakterystycznych cech FML jest ich wysoka wytrzymałość zmęczeniowa, która była głównym przedmiotem badań publikowanych w ostatnich latach [14, 62, 74–82]. W większości są to doniesienia literaturowe dotyczące laminatów GLARE. Wskazują one na wysoką tolerancję na rozwój pęknięć w tych laminatach w porównaniu do monolitycznego stopu aluminium [57, 58, 83].

W laminatach metalowo-włóknistych wzrost pęknięcia (inicjacja pęknięć zachodzi w warstwie metalu) hamowany jest dzięki obecności kompozytu, w wyniku efektu mostkowania (rys. 3a), który polega na przenoszeniu naprężeń z miejsc uszkodzonego metalu na nienaruszone włókna wzmocniające w kompozycie [74, 76, 84–86]. Pęknięcie propagujące w warstwie metalu sprawia, że w miejscu nieciągłości nie przenosi on obciążeń rozciągających. Jednakże, poprzez adhezyjne połączenie metal-kompozyt, naprężenia przenoszone są z uszkodzonej warstwy metalowej na nienaruszoną warstwę kompozytową. Z tego powodu laminaty FML cechują się znacznie dłuższym okresem propagacji pęknięcia w porównaniu do metali [75, 87].



Rys. 3. Schemat mostkowania pęknięcia zmęczeniowego w laminatach FML (a); charakterystyka wzrostu pęknięć zmęczeniowych dla stopu aluminium 2024-T3 i wybranych laminatów FML (b); (opracowano na podstawie [57, 59, 76])

Przenoszenie naprężeń z uszkodzonej warstwy metalowej na włókna wzmacniające realizowane jest poprzez połączenie adhezyjne, które jest poddawane cyklicznym obciążeniom ścinającym [78]. Cykliczne naprężenia ścinające w warstwie adhezyjnej powodują jej degradację, poprzez wzrost rozwarstwień pomiędzy metalem, a kompozytem. Wraz ze wzrostem długości pęknięcia zmęczeniowego rośnie pole powierzchni i długość rozwarstwienia, przez co zwiększa się ilości włókien w kompozycie przenoszących naprężenia mostkujące z warstwy aluminiowej na kompozytową [78–80, 88, 89].

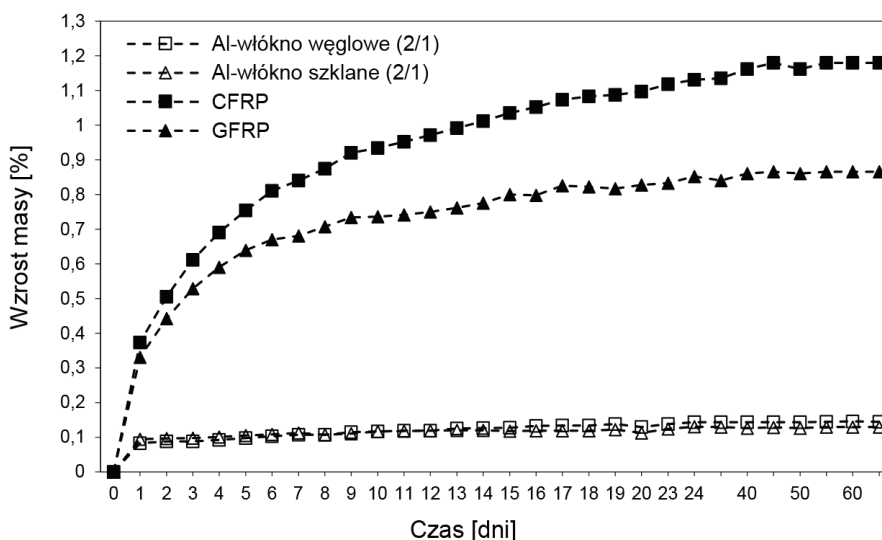
W porównaniu do monolitycznych materiałów metalowych laminaty GLARE wykazują prawie stały, powolny wzrost pęknięć (rys. 3b). W rzeczywistych warunkach obciążenia GLARE charakteryzują się od 10 do 100 razy wolniejszym stopniem wzrostu pęknięć w porównaniu do monolitycznych komponentów aluminiowych [57, 76]. Dlatego też, laminaty te znajdują zastosowanie w konstrukcjach lotniczych o charakterze krytycznym poddanych obciążeniom zmęczeniowym [57, 84].

Pomimo licznych doniesień literaturowych dotyczących wytrzymałości zmęczeniowej prowadzone są w dalszym ciągu badania teoretyczne i eksperymentalne [78, 80–82, 88, 90–94]. Mają one głównie na celu pełne zrozumienie mechanizmów charakteryzujących efekt mostkowania, opracowanie efektywnych metod umożliwiających przewidywanie tempa i kierunków rozwoju zniszczenia. W zakresie wytrzymałości zmęczeniowej laminatów metalowo-włóknistych prowadzone są również badania przez autora i jego współpracowników, dotyczące w szczególności laminatów typu aluminium-kompozyt epoksydowo-węglowy [14, 29]. Odnotowano, że w porównaniu do laminatów GLARE, w laminatach wzmocnionych włóknem węglowym, po pęknięciu zmęczeniowym warstwy metalu na wskroś, obserwowany jest okres szczątkowej wytrzymałości zmęczeniowej. Zaobserwowano ponadto dalszą cykliczną pracę kompozytu włóknistego bez całkowitego zniszczenia. Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano również algorytm oraz model fenomenologiczno-numeryczny przewidywania charak-

terystyki S-N (naprężenie-liczba cykli) laminatu metalowo-włóknistego bazując na wytrzymałości statycznej i zmęceniowej jego komponentów [14, 29]. Może to mieć istotne znaczenie w projektowaniu złożonych materiałów i kształtowaniu wytrzymałości zmęceniowej laminatów metalowo-włóknistych.

Wpływ środowiska

Laminaty metalowo-włókniste zawierają międzywarstwy kompozytu polimerowego podatnego na absorpcję wilgoci. Absorpcja wilgoci jest jednak w przypadku tych materiałów bardzo ograniczona w porównaniu z klasycznymi kompozytami polimerowymi, ze względu na barierę jaką stanowią metalowe warstwy zewnętrzne [30, 42, 60, 95–98]. Problem mogą stanowić niezabezpieczone krawędzie (powierzchnie boczne) np. po procesie obróbki mechanicznej. Na rysunku 4 przedstawiono zależność pochłaniania wilgoci w czasie dla laminatów metalowo-włóknistych i klasycznych kompozytów o osnowie epoksydowej.



Rys. 4. Pochłanianie wilgoci laminatów metalowo-włóknistych w porównaniu do klasycznych kompozytów polimerowych (badania własne [30])

Obecność wilgoci w warstwach kompozytowych może przyczyniać się do uplastycznienia osnowy, degradacji powierzchni rozdziału włókno-osnowa, która jest wrażliwa na działanie chemiczne wilgoci oraz powstawania rozwarstwień na powierzchni rozdziału metal-kompozyt [57, 60, 99]. Degradacja ta może prowadzić do ograniczenia efektywnej dystrybucji naprężeń, a w konsekwencji do obniżenia właściwości laminatu, w tym jego wytrzymałości zmęceniowej [57, 60]. Bardzo istotnym problemem jest również degradacja warstwy tlenkowej na metalu w wyniku hydratacji [99].

Odporność korozyjna FML

Niezwykle istotną właściwością materiałów złożonych, do których należą laminaty metalowo-włókniste jest odporność korozyjna. Generalnie odporność na korozję tych materiałów jest bardzo wysoka i uzależniona od poszczególnych komponentów tworzących laminat [40, 57, 96, 100].

Działanie warstw kompozytowych jako bariery dla procesu korozji oraz ograniczenie korozji do zewnętrznych warstw metalu w FML powoduje, że ma ona nieznaczny wpływ na właściwości mechaniczne laminatu, zwłaszcza wraz ze wzrostem liczby warstw [57, 59, 101].

Przeprowadzone badania korozyjne paneli wykonanych z laminatów GLARE wykazały, że obszary z obecnością uszkodzeń mechanicznych (uderzenia) odznaczały się zwiększoną podatnością na korozję. Stwierdzono również, że korzystne z punktu widzenia odporności korozyjnej jest zastosowanie obróbki powierzchniowej – anodowania [57].

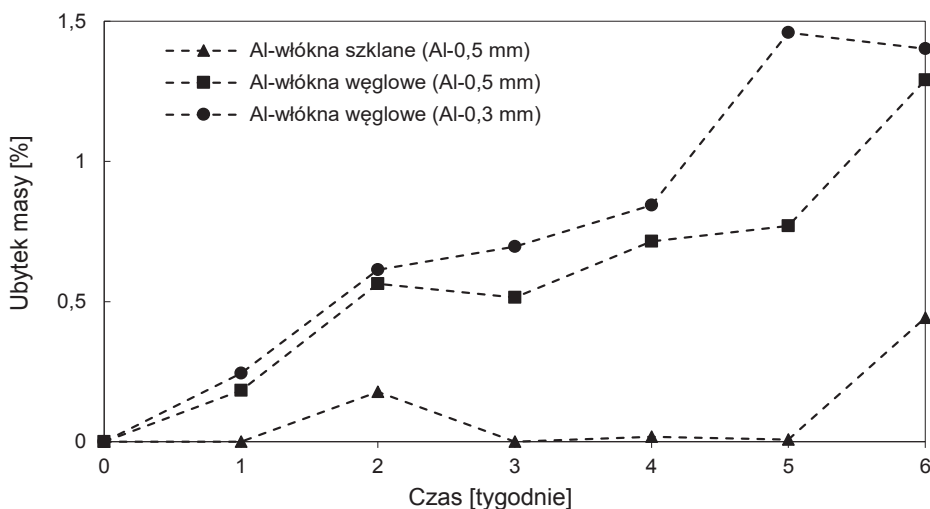
Dane literaturowe wskazują na wysoką wytrzymałość zmęczeniową oraz wytrzymałość resztkową po procesach korozji. Przeprowadzone przyspieszone badania korozyjne (175 godzin) wykazały, że próbki z konwencjonalnego stopu aluminium ulegały degradacji po 48–62 cyklach zmęczeniowych, natomiast próbki wykonane z laminatów FML po 100 cyklach nie wykazywały zniszczenia. Ponadto wytrzymałość resztkowa badanych laminatów metalowo-włóknistych wynosiła około 340 MPa w porównaniu do 390 MPa dla próbek nie poddanych procesowi korozji [57].

Zaobserwowano również różnice pomiędzy stopami aluminium a laminatami metalowo-włóknistymi dotyczące tendencji do intensywności poszczególnych rodzajów korozji. Korozja naprężeniowa częściej występuje w FML ze względu na stosowanie w nich blach walcowanych, natomiast intensywność korozji wżerowej jest niższa [96].

Procesy korozji w laminatach metalowo-włóknistych mogą wystąpić w wyniku nieprawidłowego procesu łączenia adhezyjnego lub pod wpływem innych czynników powodujących rozwarstwienia (np. wnikania „środowiska” w rozwarstwienie) oraz degradacji powierzchni rozdziału metal-kompozyt [99].

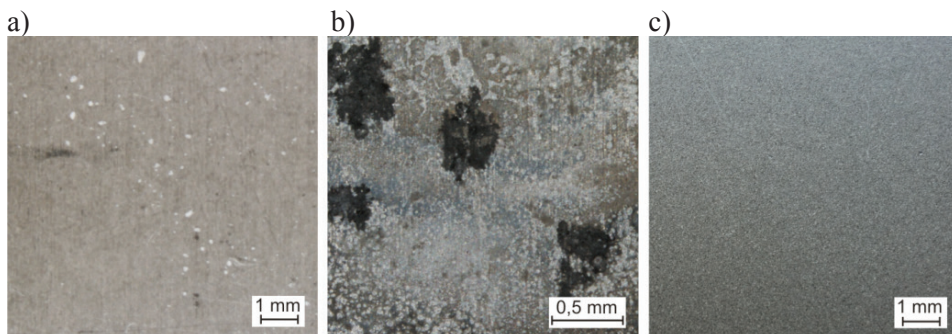
Zastosowanie w FML warstw kompozytowych z włóknami węglowymi może znacząco zmieniać zachowanie korozyjne tych materiałów i prowadzić do zwiększenia wrażliwości na korozję. Stanowi to główny powód w ograniczeniu ich dotychczasowego zastosowania przemysłowego. Zasadniczym czynnikiem wpływającym na osłabienie odporności korozyjnej tych materiałów jest przewodnictwo elektryczne włókien węglowych i w efekcie oddziaływanie galwaniczne na powierzchni rozdziału metal-kompozyt (w szczególności w obecności elektrolitu) [40, 57, 100–105].

Na rysunku 5 przedstawiono ubytek masy laminatu w czasie dla wybranych laminatów metalowo-włóknistych, określony w wyniku badań odporności korozyjnej (test zanurzeniowy).



Rys. 5. Zależność zmian masy w czasie dla laminatów z warstwami aluminium oraz kompozytem polimerowym wzmocnianym włóknami szklanymi i węglowymi; 5% NaCl [30]

Powierzchnię wybranych laminatów metalowo-włóknistych po 6 tygodniowych badaniach odporności korozyjnej w środowisku 5% NaCl przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Powierzchnia wybranych laminatów metalowo-włóknistych po sześciotygodniowych badaniach odporności korozyjnej w środowisku 5% NaCl: (a) aluminium-włókna szklane, (b) aluminium-włókna węglowe, (c) tytan-włókna węglowe

Jedną z metod zmniejszających podatność na korozję laminatów metalowo-włóknistych z włóknami węglowymi jest ochrona powierzchni rozdziału metal-kompozyt w wyniku izolacji warstw kompozytowych od warstw aluminium poprzez wprowadzenie pomiędzy nimi cienkich warstw termoplastycznych (PEI, polieteroimid) lub cienkich warstw kompozytu wzmocnianego włóknami szklanymi, które są izolatorami elektrycznymi [57]. Prowadzone są również badania w zakresie zastosowania dodatkowych hybrydowych powłok zol-żel na metalu w celu zwiększenia ich odporności na korozję [102]. Jednak zastosowanie międzywarstw o charakterze izolacyjnym takich jak PEI

oraz warstw z włóknem szklanym może powodować zmianę (obniżenie) właściwości mechanicznych tych laminatów.

Badania własne [30, 38–40] wykazały istotny wpływ kompozytu z włóknami węglowymi na podatność korozyjną laminatów metalowo-włóknistych. Laminaty te charakteryzowały się większą skłonnością do korozji w porównaniu z laminatami z włóknami szklanymi. Zastąpienie stopu aluminium tytanem w połączeniu z włóknami węglowymi powoduje uzyskanie bardzo wysokiej odporności korozyjnej tych materiałów [40]. Autor wraz ze współpracownikami prowadzi intensywne badania nad kształtowaniem powierzchni rozdziału metal-kompozyt w FML z włóknami węglowymi w aspekcie odporności korozyjnej. Badania mają na celu opracowanie międzywarstwy (o cechach izolatora) w układzie stop aluminium-kompozyt z włóknami węglowymi dla podwyższenia odporności korozyjnej oraz zniwelowania degradacji laminatów metalowo-włóknistych w warunkach wilgotnego środowiska o zmiennej temperaturze.

2.2. Technologia wytwarzania, zastosowanie i kierunki rozwoju laminatów metalowo-włóknistych

Technologia wytwarzania FML

Najkorzystniejszymi sposobami wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych są techniki ciśnieniowe, w tym metoda autoklawowa, która wykorzystuje jednoczesne działanie temperatury, ciśnienia oraz podciśnienia przy pełnej kontroli procesu [3–5, 8, 104, 106]. Podstawową zaletą technologii autoklawowej jest uzyskanie laminatu o bardzo wysokiej jakości pod względem stopnia porowatości oraz adhezji metal-kompozyt. Proces wytwarzania (łączenia i utwardzania) laminatów FML realizowany jest według procedury stosowanej przy wytwarzaniu kompozytów z zastosowaniem preimpregnatów. Parametry kolejnych etapów procesu utwardzania (temperatura, czas, ciśnienie, podciśnienie) zależą od rodzaju kompozytu oraz grubości laminatu. W procesie autoklawowym uzyskuje się adhezyjne połączenie warstw metalowych z kompozytowymi oraz utwardzenie preimpregnatu

Proces wytwarzania laminatów FML obejmuje następujące główne etapy [8]: (1) przygotowanie formatek metalowych i kompozytowych, (2) formowanie laminatu, (3) formowanie pakietu podciśnieniowego i umieszczenie wsadu w autoklawie, (4) utwardzanie w autoklawie, (5) rozformowanie elementu kompozytowego, (6) kontrolę NDT, (7) dalsze operacje np. obróbka ubytkowa.

Rozważa się również zastosowanie innych (poza autoklawowych) metod wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych, pozwalających na kształtowanie różnorodnych zestawień poszczególnych komponentów i obniżenie kosztów produkcji [107, 108]. NASA opracowała jednoetapową technikę infiltracji i infuzji (RTM, VARTM) dla wytwarzania FML, co nie wymaga zastosowania autoklawu oraz warstw preimpregnowanych. Do zalet tej metody można dodatkowo zaliczyć możliwość wytwarzania elementów o znacznych rozmiarach i złożonych kształtach, brak konieczności złożonego

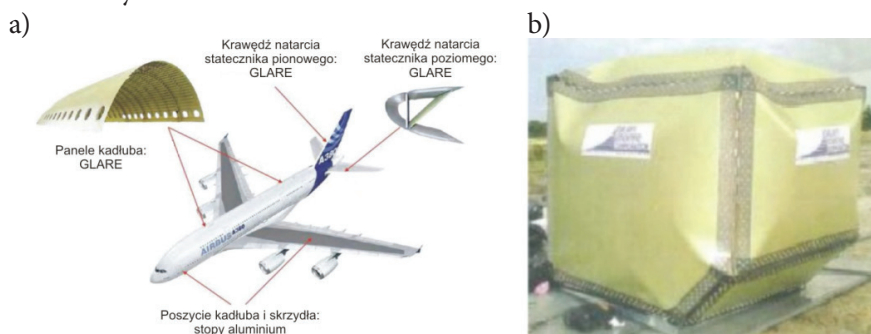
oprzyrządowania i docelowe zmniejszenie kosztów wytwarzania. Laminaty metalowo-włókniste wytwarzane procesem NASA charakteryzują się zbliżonymi właściwościami do tradycyjnych FML wytwarzanych techniką autoklawową [107].

Należy podkreślić, że w zakresie technologii wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych autor oraz współpracownicy prowadzą szerokie prace badawczo-rozwojowe mające na celu kształtowanie laminatów charakteryzujących się najwyższą jakością oraz odpowiednimi właściwościami w aspekcie ich potencjalnych nowych zastosowań. Prace ukierunkowane są na wykorzystanie różnorodnych kombinacji warstw metalowych oraz międzywarstw kompozytowych, sposobów przygotowania powierzchni, doboru odpowiednich parametrów przy wytwarzaniu metodą autoklawową jak również opracowania skutecznych metod badania jakości laminatów metalowo-włóknistych z wykorzystaniem technik nieniszczących [18, 31, 32, 34].

Zastosowania laminatów metalowo-włóknistych

Specyficzne właściwości FML czynią je materiałami do zastosowań w odpowiedzialnych konstrukcjach lotniczych [57, 58, 109, 110]. Flagowym zastosowaniem laminatów GLARE jest samolot Airbus A380, gdzie zostały wykorzystane na panele górnego poszycia kadłuba (rys. 7a). Kolejnymi zastosowaniami laminatów GLARE są krawędzie natarcia pionowego i poziomego usterzenia ogonowego (rys. 7a). Zastosowanie laminatów metalowo-włóknistych na krawędzie natarcia powoduje ochronę przed uderzeniami ciał obcych. W samolocie Airbus A380 zastosowano około 380 m² laminatów GLARE.

Inne możliwe zastosowania laminatów metalowo-włóknistych w najbliższej przyszłości to np.: podłogi i ładownie samolotów, kontenery bagażowe odporne na eksplozję (rys. 7b) [57, 111]. NASA podaje [107], że zastosowania laminatów wytwarzanych metodą RTM i VARTM to między innymi konstrukcje lotnicze i kosmiczne (kadłuby, panele podłogowe, kontenery cargo), zbiorniki ciśnieniowe i magazynowe, elementy w motoryzacji, ochrona balistyczna.

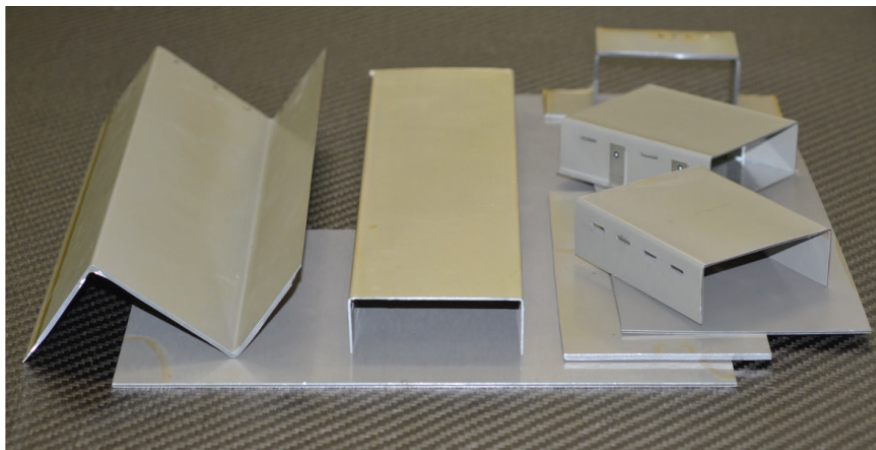


Rys. 7. Przykładowe zastosowanie kompozytów GLARE w konstrukcji samolotu Airbus A380 (a) oraz kontener cargo (b) [57, 112]

Potencjalnym obszarem zastosowań FML może stać się również motoryzacja. Z materiałów tych mogą być wytwarzane dachy i podłogi pociągów, samochodów ciężarowych i osobowych [111]. Innym zastosowaniem wykorzystującym właściwości lami-

natów metalowo-włóknistych, jakimi są niska gęstość oraz ogniodporność mogą być bariery przeciwpożarowe.

Również w ośrodku, który reprezentuje autor prowadzone są prace badawczo-rozwojowe nad możliwościami wytwarzania i zastosowania elementów konstrukcyjnych z laminatów metalowo-włóknistych. Wytwarzane są m.in. płaskie panele, cienkościenne profile o przekroju ceowym, zetowym oraz omegowym (rys. 8). Potencjalnym zastosowaniem wytwarzanych w Katedrze Inżynierii Materiałowej laminatów FML są odpowiedzialne konstrukcje lotnicze typu *block structures* oraz panele podłogi.

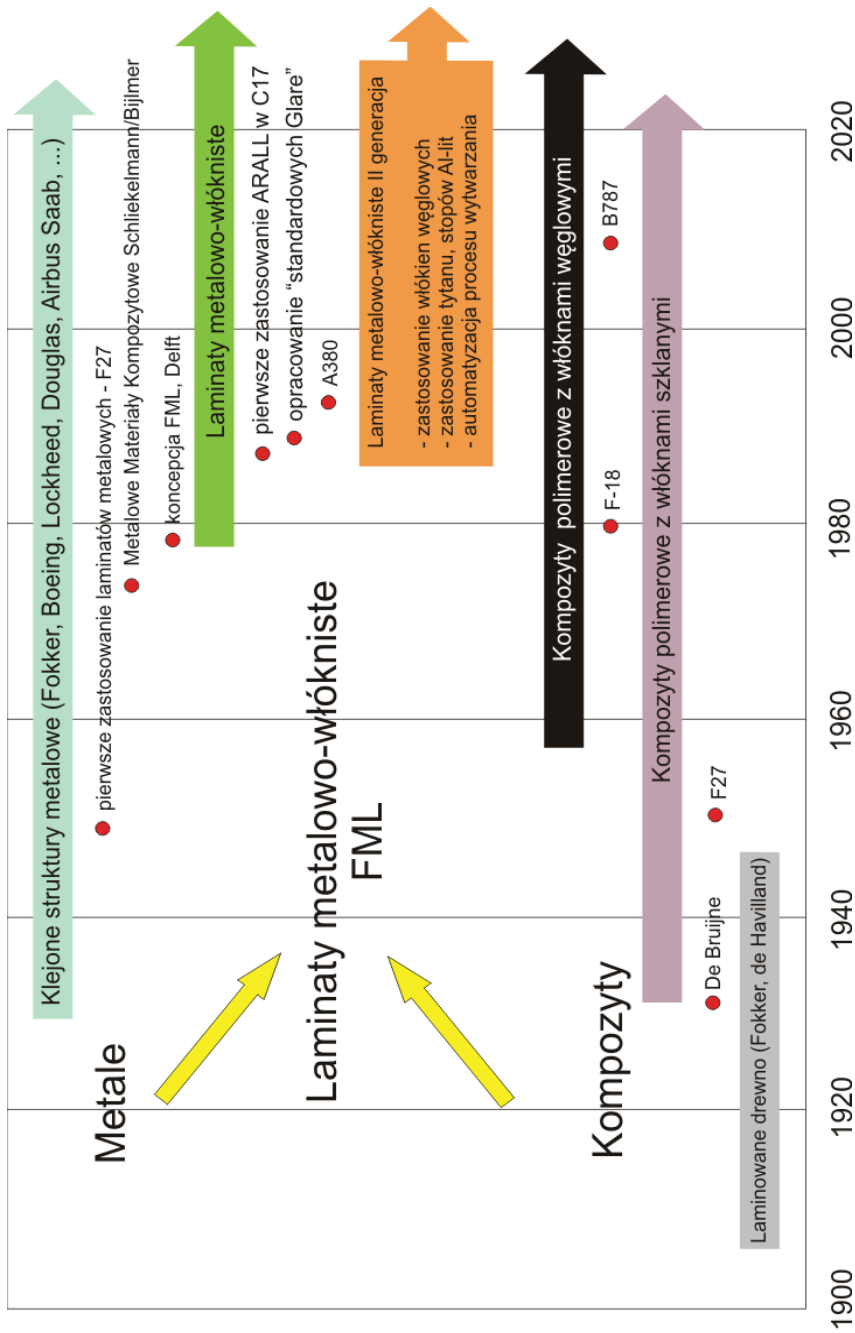


Rys. 8. Przykładowe elementy konstrukcyjne z laminatów metalowo-włóknistych wytwarzane w Katedrze Inżynierii Materiałowej Politechniki Lubelskiej

Kierunki rozwoju laminatów metalowo-włóknistych

Aktualnie prowadzone prace naukowo-badawcze, koncepcyjne i wdrożeniowe w zakresie FML, oprócz wszechstronnych badań właściwości GLARE, ukierunkowane są na nowe typy laminatów metalowo-włóknistych oraz techniki ich wytwarzania (rys. 9) [57, 113–122].

Jednym z najistotniejszych kierunków wydaje się wprowadzenie włókien węglowych w FML [14, 15, 47, 57, 97, 124]. Zainteresowanie badaniami tego typu laminatów wynika z wielu rodzajów włókien węglowych (od wysokowytrzymałych do wysokomodulowych). Przedstawicielem tej grupy są laminaty CARALL charakteryzujące się wysoką wysokocyklową wytrzymałością zmęczeniową (bardzo dobre charakterystyki rozwoju pęknięć), niską gęstością, wysoką wytrzymałością i sztywnością nieosiągalną dla innych włókien wzmacniających oraz odpornością na obciążenia dynamiczne. Problemem tego typu materiałów jest podatność na korozję [30, 38–40] oraz możliwa obecność naprężeń szczątkowych w wyniku niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej komponentów [5, 125–127]. Połączenie wysokiej sztywności i wytrzymałości z dobrą odpornością na uderzenia laminatów wzmocnionych włóknem węglowym pozwala przypuszczać, że materiał ten znajdzie zastosowanie w lotnictwie.



Rys. 9. Kierunki rozwoju laminatów metalowo-włóknistych (opracowano na podstawie [123])

Kolejnym trendem w wykorzystaniu przemysłowym wydają się być laminaty tytan-kompozyt polimerowy wzmacniany włóknami szklanymi lub węglowymi (HTCL) [17, 24, 83, 100, 128–132]. Szczególnie zastosowanie w laminatach metalowo-włóknistych tytanu jako warstw metalowych oraz kompozytów o osnowie termoplastycznej PEEK (polieteroeteroketon) wzmacnianych włóknami węglowymi może być wysoko innowacyjnym rozwiązaniem [57].

Pomimo wyższej gęstości właściwej tytanu oraz trudności technologicznych, spodziewane jest uzyskanie korzystniejszych właściwości eksploatacyjnych laminatów. Laminaty tytan-kompozyt z włóknami węglowymi charakteryzują się stosunkowo niskim niedopasowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej i bardzo dobrą kompatybilnością galwaniczną [132].

Połączenie tych dwóch materiałów jako laminatu hybrydowego pozwala w porównaniu z GLARE oraz klasycznymi kompozytami polimerowymi na uzyskanie materiałów o wysokiej wytrzymałości, doskonałych wskaźnikach stosunku sztywności i wytrzymałości do gęstości, odporności korozyjnej, wysokiej wytrzymałości zmęczeniowej, odporności na uszkodzenia i uderzenia oraz wysokiej trwałości, zarówno w niskich jak i podwyższonych temperaturach (nawet do 300°C) [57, 60, 82, 133–136]. Zastosowanie tytanu w laminatach HTCL przyczynia się również do ochrony kompozytu polimerowego przed działaniem środowiska zewnętrznego m.in. utleniania czy wnikania wilgoci [136]. Ponadto gęstość laminatów HTCL (z włóknami węglowymi) może być niższa niż tradycyjnych GLARE, redukując masę gotowego elementu [57].

Jednym z możliwych kierunków rozwoju laminatów metalowo-włóknistych jest zastosowanie stopów magnezu jako warstwy metalu [121, 137–139]. Jakkolwiek statyczne i zmęczeniowe właściwości laminatów metalowo-włóknistych na bazie magnezu są znacząco niższe w porównaniu do laminatów stosowanych obecnie, to mogą one jednak znaleźć zastosowanie na typowe elementy lotnicze, dla których istotna jest wysoka wytrzymałość na wyboczenie podczas ściskania. Prowadzone są również badania nad wykorzystaniem nowoczesnych stopów aluminium-lit, ze względu na ich niższą gęstość w porównaniu do aluminium oraz spodziewaną poprawę sztywności i odporności na zmęczenie mechaniczne w stosunku do GLARE [114, 115, 119, 120].

Nowym kierunkiem badań nad wytwarzaniem FML jest również zastosowanie preimpregnatów o osnowie termoplastycznej [118, 129, 140–145]. Laminaty te oferują wiele zalet włączając krótki czas wytwarzania, łatwość formowania, wysoką odporność chemiczną, bardzo dobrą naprawialność i dobrą odporność na rozwarstwienia. Ponadto FML zawierające warstwy kompozytu o osnowie polipropylenowej wzmacniane włóknami szklanymi charakteryzują się wysoką odpornością na obciążenia dynamiczne o niskiej i wysokiej prędkości.

Przyszłościową kwestią jest również automatyzacja procesu wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych.

3. Powierzchnia rozdziału metal-kompozyt

W ostatnich latach rozwój materiałów i technologii materiałowych powoduje wypieranie konstrukcji metalowych przez lekkie i sztywne materiały kompozytowe w formie laminatów i materiałów typu sandwich, dla których procesy klejenia stanowią jedną z głównych operacji montażowych oraz są integralną częścią całego procesu produkcyjnego [146]. Do tego typu materiałów należą również laminaty metalowo-włókniste, w których połączenia adhezyjne występują zarówno w kompozycie (połączenie włókno wzmacniające-osnowa), jak również pomiędzy osnową kompozytu a powierzchnią metalu [9–12, 15].

Kształtowanie połączeń adhezyjnych można rozpatrywać z różnych punktów widzenia. W aspekcie fizykochemicznym jest ono związane z siłami międzycząsteczkowymi oddziaływującymi na powierzchni rozdziału faz i wymaga rozważań dotyczących energii powierzchniowej i napięć międzyfazowych. Natomiast w aspekcie praktycznym procesów i technologii klejenia oraz nanoszenia powłok znaczenie ma przyczepność określana jako wartość siły mechanicznej, lub energii, potrzebnej do oddzielenia poszczególnych komponentów.

Kształtowanie właściwości połączenia adhezyjnego w laminatach metalowo-włóknistych jest zagadnieniem bardzo złożonym. Do głównych czynników mających wpływ na właściwości adhezyjne na powierzchni rozdziału metal-kompozyt zaliczyć można strukturę, w tym skład chemiczny i fazowy powierzchni rozdziału, topografię i morfologię warstwy wierzchniej, defekty strukturalne, stan energetyczny powierzchni metalu oraz właściwości substratu łączącego (np. kleju epoksydowego, uszczelnacza bądź syciwa) [146–148].

Termoutwardzalne żywice epoksydowe stosowane jako osnowa kompozytów polimerowych stanowią grupę materiałów najbardziej powszechną, o największym potencjale rozwojowym [146]. Proces utwardzania zachodzi typowo poprzez zastosowanie utwardzacza aminowego ($-NH_2$), który otwiera pierścień epoksydowy i umożliwia usieciowanie. Tworzywa epoksydowe charakteryzują się wysoką wytrzymałością do temperatury 200°C, dobrą odpornością na rozpuszczalniki, niskim skurczem, dobrą odpornością na warunki środowiskowe oraz stosunkowo prostym procesem technologicznym. Wadą tworzyw epoksydowych jest głównie kruchość, wprowadzane są jednak modyfikacje (plastyfikatory) w celu poprawy ciągliwości. Ilość reaktywnych grup hydroksylowych i epoksydowych jest jednym z czynników odpowiedzialnych za prawidłowe połączenie. Grupy te warunkują silne oddziaływania chemiczne z polarnymi powierzchniami metalowymi [99, 146].

Właściwości adhezyjne (czyli zdolność do utworzenia wytrzymałego i trwałego połączenia) mogą być analizowane poprzez ocenę zwilżalności wyrażonej wartością kąta zwilżania Θ , analizę procesu i kinetyki zwilżania oraz ocenę swobodnej energii powierzchniowej (SEP) [99]. Przyjmuje się, że kąt zwilżania jest miarą zdolności zwilżania [149]. Jego wartość poniżej 90° związana jest z występowaniem procesu zwilżania, a przy

wartościach bliskich zero obserwuje się całkowitą zwilżalność (rozpływanie się cieczy po powierzchni ciała stałego). Dobre zwilżanie umożliwia utworzenie połączenia uznawanego za jednorodne, które w zależności od pary komponentów zmienia się – od słabego Van der Waalesa do mocnego kowalencyjnego [150]. W kształtowaniu odpowiedniego połączenia niezwykle istotne są zatem rodzaj i wielkość sił adhezyjnych w całym obszarze powierzchni rozdziału, które muszą być wystarczająco wysokie i stabilne [99, 151].

Należy także zauważyć, że odpowiednia zwilżalność łączonych elementów przez klej jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym do uzyskania wysokiej wytrzymałości połączenia. Zjawisko adhezji wyjaśnione jest czterema zasadniczymi teoriami adhezji tj. mechaniczną, dyfuzyjną, elektrostatyczną i adsorpcyjną. Niektórzy wyróżniają dodatkowo teorię słabej warstwy granicznej. Teorie adhezji są przedmiotem wielu rozważań i opracowań przedstawionych w licznych publikacjach naukowych [149, 151–155].

Jakkolwiek obecnie najbardziej akceptowalną teorią jest adsorpcyjna teoria adhezji, to w odniesieniu do oddziaływania na powierzchni rozdziału metal-kompozyt wydaje się, że bliska rzeczywistości opisowi zjawiska adhezji jest również teoria mechaniczna. Teoria adsorpcji zakłada, że adhezja na powierzchni rozdziału łączących się materiałów jest rezultatem międzyatomowych i międzycząsteczkowych sił oddziaływujących pomiędzy atomami i cząsteczkami przeciwległych łączonych powierzchni [99, 152, 155]. Według tej teorii możliwa jest również obecność wiązań chemicznych utworzonych na powierzchni rozdziału faz, określanymi jako wiązania pierwotne (chemisorpcja). Obejmują one tworzenie wiązań jonowych, kowalencyjnych oraz metalicznych. Teoria ta zakłada także istnienie wzajemnych oddziaływań donor-akceptor jako wiązań pośrednich pomiędzy wiązaniami pierwotnymi i wtórnymi. Ponadto w pewnych okolicznościach zachodzi również prawdopodobieństwo tworzenia się złożonych międzyfazowych struktur cząsteczkowych. Wiązania chemiczne, powszechnie uważane za podstawowe wiązania w porównaniu z oddziaływaniami fizycznymi, utworzone przez materiał adhezyjny z grupami funkcyjnymi znajdującymi się w strefie adsorpcji łączonych elementów, mogą znacznie zwiększyć poziom przyczepności pomiędzy dwoma materiałami.

Teoria adhezji mechanicznej była przez wiele lat sugerowana jako podstawowa teoria wyjaśniająca wytrzymałość połączenia [99, 151, 154]. Według niej adhezja jest rezultatem mechanicznego zaklinowywania lub szczipania substratu (np. kleju, osnowy kompozytu) w nierównościach na powierzchni łączonej stanowiąc główne źródło rzeczywistej przyczepności. Warunkiem koniecznym dla mechanicznego szczipania jest osiągnięcie pewnego kształtu nierówności powierzchni zdolnych do utrzymania substratu. Zrealizowane może być to poprzez uzyskanie odpowiedniej chropowatości powierzchni w wyniku procesu obróbki mechanicznej lub chemicznej.

Wzrost wytrzymałości połączenia (5–30%) przez mechaniczne szczipanie może być przypisany zwiększeniu powierzchni międzyfazowej poprzez uzyskanie odpowiedniej chropowatości powierzchni, o ile warunki zwilżania są spełnione na tyle, aby umożliwić penetrację porowatości i nierówności przez substrat oraz może być związany ze zmianami w rozkładzie naprężeń w obszarze międzyfazowym połączenia [99].

Stwierdzono, że obróbka mechaniczna powierzchni (piaskowanie, szlifowanie, szczotkowanie) nie stwarza bardzo dobrych warunków do mechanicznego szczepiania, nie prowadzi również do uzyskania morfologii powierzchni z odpowiednimi nierównościami (wnękami) [99]. W warunkach przemysłowych ma ona głównie charakter czyszczący w celu usunięcia z powierzchni słabej warstwy granicznej (fizysorpcyjnej), najczęściej zanieczyszczeń (tłuszcz, olej), przyczyniając się do zachowania odpowiedniej termodynamiki i kinetyki zwilżania [99]. Właściwą topografię i morfologię powierzchni dla mechanicznego szczepienia można uzyskać poprzez zastosowanie chemicznych metod obróbki powierzchni np. trawienia [99, 147, 156].

Wielkość sił adhezji jest na ogół związana z podstawowymi wielkościami termodynamicznymi, np. swobodną energią powierzchniową [152, 157]. Jedną z miar właściwości adhezyjnych jest wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP), którą określa oddziaływanie podłoża stałego z cieczą zwilżającą materiał [158]. Liczbowo jest równa pracy potrzebnej do utworzenia nowej jednostkowej powierzchni, na granicy rozdziału dwóch faz: ciekłej i stałej, będących w równowadze w odwracalnym procesie izotermicznym. Swobodna energia powierzchniowa jest jedną z funkcji termodynamicznych opisujących stan równowagi między atomami w warstwie wierzchniej materiałów, stanowiąc wielkość charakterystyczną, właściwą każdemu ciału fizycznemu [159]. Powszechną metodą wyznaczania SEP jest pośrednia metoda Owensa-Wendta [158, 160, 161]. W metodzie tej określa się składowe dyspersyjną i polarną SEP, w oparciu o hipotezę Berthelota, według której oddziaływania między cząsteczkami dwóch różnych ciał, znajdujących się w ich warstwie wierzchniej, są równe średniej geometrycznej oddziaływań między cząsteczkami każdego z tych ciał [149]. Przyjmuje się, że swobodna energia powierzchniowa γ_s jest sumą dwóch składowych: dyspersyjnej γ_s^d i polarnej γ_s^p :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

Równanie umożliwiające określenie swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego i składowych SEP opisuje zależność:

$$\gamma_L (1 + \cos \Theta) = 2 (\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0,5} + 2 (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0,5} \quad (2)$$

gdzie:

γ_L – napięcie powierzchniowe cieczy pomiarowej, Θ – kąt zwilżania, γ_s^d – składowa dyspersyjna badanej powierzchni, γ_L^d – składowa dyspersyjna cieczy pomiarowej, γ_s^p – składowa polarna badanej powierzchni, γ_L^p – składowa polarna cieczy pomiarowej.

Swobodna energia powierzchniowa przez wielu badaczy jest wykorzystywana do oceny sposobu przygotowania powierzchni w aspekcie osiągnięcia połączenia adhezyjnego o wysokiej wytrzymałości [11, 161–167]. W literaturze można znaleźć zależności pomiędzy kątem zwilżania i SEP a wytrzymałością połączenia. Wyższa swobodna energia powierzchniowa koreluje z wysoką wytrzymałością połączenia [164]. Warunkiem jest oczywiście silne związanie tlenków z podłożem, np. tlenki żelaza są „wysokoenerge-

tyczne”, ale słabo związane z podłożem, stąd w tym przypadku wysoka wartość SEP nie gwarantuje wysokiej wytrzymałości połączenia.

Można zatem stwierdzić, że istnieje szereg czynników determinujących uzyskanie połączenia adhezyjnego na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Zarówno początkowa wytrzymałość połączenia jak i późniejsza trwałość zależą przede wszystkim od interakcji między substratem (klejem, osnową polimerową) i powierzchnią metalu.

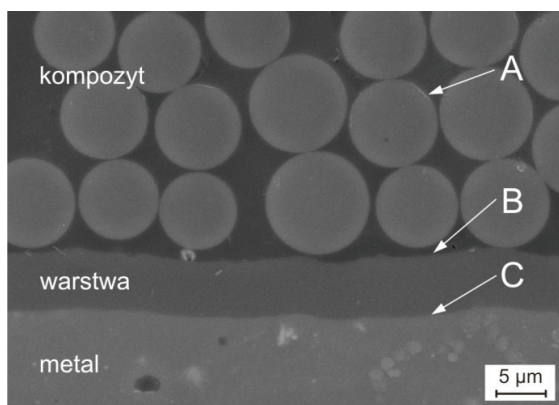
Analizując strukturę laminatów metalowo-włóknistych, można jednoznacznie stwierdzić, że powierzchnia rozdziału metal-kompozyt jest jednym z najważniejszych obszarów FML, decydującym o jego właściwościach, jakości oraz trwałości. Prawidłowa mikrostruktura laminatów metalowo-włóknistych w obszarze powierzchni rozdziału metal-kompozyt to ciągle przyleganie osnowy kompozytu do warstwy wierzchniej metalu. Nie gwarantuje ona jednak wystarczającej wytrzymałości połączenia metalu i kompozytu w FML. Decydująca jest adhezja pomiędzy łączonymi komponentami.

W przypadku laminatów metalowo-włóknistych zagadnienia właściwości adhezyjnych oraz powierzchni rozdziału są o wiele bardziej złożone w porównaniu do połączeń pomiędzy komponentami w standardowym procesie klejenia złącz oraz w klasycznych kompozytach o osnowie polimerowej wzmacnianych włóknami ciągłymi.

Analizując strukturę FML pod kątem powierzchni rozdziału możemy stwierdzić, że struktura laminatów metalowo-włóknistych składa się z następujących powierzchni rozdziału (rys. 10):

- osnową kompozytu a włóknem wzmacniającym (A);
- warstwą wytworzoną w procesie przygotowania powierzchni metalu a osnową kompozytu (B);
- metalem a możliwą warstwą wytworzoną w procesie przygotowania powierzchni metalu (C).

Poszczególne powierzchnie rozdziału mogą mieć decydujący wpływ na uzyskanie końcowego połączenia metal-kompozyt o wysokiej wytrzymałości i trwałości.



Rys. 10. Powierzchnie rozdziału w laminatach metalowo-włóknistych

4. Przygotowanie powierzchni metalu

Właściwości laminatów metalowo-włóknistych, obok doboru poszczególnych komponentów uwarunkowane są między innymi charakterystyką połączenia adhezyjnego metal-kompozyt. Uzyskanie wysokiej wytrzymałości i trwałości połączenia (adhezji) materiału kompozytowego do metalowego podłoża, uzależnione jest głównie od przygotowania powierzchni metalu bazowego. Brak dostatecznej adhezji wpływa na możliwość występowania nieciągłości strukturalnych w postaci porowatości, niedoklejeń, rozwarstwień oddziałujących bezpośrednio na jakość laminatów. Procesy przygotowania powierzchni powinny przyczyniać się do uzyskania maksymalnej wytrzymałości połączenia, uzyskania połączeń powtarzalnych oraz zapewnić odpowiednio długi okres ich eksploatacji [99, 146, 168]. Kwestie kształtowania połączeń adhezyjnych są w dalszym ciągu przedmiotem licznych badań podstawowych i prac rozwojowych, które mają na celu opracowanie skutecznych metod zwiększenia całego spektrum właściwości w łączonych materiałach. Intensywne i szerokie badania w tym obszarze prowadzone są również przez naukowców Politechniki Lubelskiej [161, 169–174].

W ostatnim okresie bardzo istotny problem stanowią również wysokie wymagania w zakresie ochrony środowiska z tendencją do zmniejszania emisji lotnych związków organicznych (np. emisja rozpuszczalników) [175]. Dotyczy to w głównej mierze przemysłu lotniczego i stosowania szkodliwych substancji i procesów, które związane są z czyszczeniem i odtłuszczaniem metali oraz obróbką powierzchni (wytwarzanie warstw i nakładanie powłok) [151]. Inną bardzo istotną kwestią z punktu widzenia ochrony środowiska oraz bezpieczeństwa organizmów żywych jest obecność sześciowartościowego chromu w procesach trawienia, anodowania, jako składnika substancji chemicznych (np. primeru) oraz w odpadach produkcyjnych [175–177]. Sześciowartościowy chrom może prowadzić do znacznego niepożądanego oddziaływania na organizm ludzki powodując reakcje alergiczne, astmatyczne, owrzodzenia skóry i błon śluzowych, mutacje DNA, raka płuc. Zwiększenie stężenia chromu w glebie ma negatywny wpływ na wzrost roślin [151]. Przepisy dotyczące ochrony środowiska, odnoszące się również do przemysłu lotniczego, są najbardziej rygorystyczne w Stanach Zjednoczonych i skutkuje to różnicami w preferowanych procesach przygotowania powierzchni metalu w stosunku do europejskiego przemysłu lotniczego (anodowanie w kwasie fosforowym i borowo-siarkowym vs anodowanie w kwasie chromowym) [99]. Wysokie wymagania środowiskowe stymulują również prowadzenie badań podstawowych w zakresie kształtowania połączeń metal-kompozyt i mogą być impulsem dla różnorodnych rozwiązań innowacyjnych. Obecnie dąży się do tego aby tradycyjne metody, były zastępowane przez nowe bardziej bezpieczne dla zdrowia i przyjazne środowisku naturalnemu [162].

Obróbka powierzchniowa zwiększa wytrzymałość połączenia przez wzrost napięcia powierzchniowego, wzrost chropowatości lub zmianę właściwości fizykochemicznych [162]. W efekcie, będzie to miało wpływ na stabilność połączenia. Wzrost chropowato-

ści powoduje zwiększenie powierzchni międzyfazowej, która pozwala na oddziaływanie substratu (kleju, osnowy kompozytu) z nierównościami i tworzeniu się połączenia o charakterze mechanicznym. Natomiast zmiany fizykochemiczne powierzchni mogą prowadzić do powstawania wiązań chemicznych np. pomiędzy cząsteczkami polimeru z osnowy kompozytu i warstwą tlenku metalu.

Do głównych celów procesu przygotowania powierzchni można zaliczyć [99, 168]:

- usunięcie lub zapobieganie tworzeniu się słabych warstw granicznych na materiale podłoża;
- zwiększenie naturalnego wzajemnego powinowactwa pomiędzy poszczególnymi komponentami podczas operacji łączenia;
- zapewnienie odpowiednio wysokiego poziomu wewnętrznych sił adhezyjnych utworzonych na powierzchni rozdziału;
- aktywowanie procesów chemisorpcji poprzez tworzenie na powierzchniach łączonych grup funkcyjnych, wolnych rodników itd.;
- wytworzenie specyficznej, odpowiedniej topografii powierzchni;
- wspieranie procesu utwardzania kleju;
- ochronę powierzchni podłoża (metal) do czasu właściwej operacji łączenia.

4.1. Przygotowanie powierzchni stopów aluminium

Stopy aluminium będące najczęściej wykorzystywanymi stopami metali w technice lotniczej, reagując z naturalnym środowiskiem powodują tworzenie złożonego stanu powierzchni międzyfazowej [99, 178]. Na powierzchni metalu stale zachodzą reakcje chemiczne, procesy adsorpcji i desorpcji, powodujące zwiększenie grubości powierzchni międzyfazowej obniżając polarne właściwości powierzchni. Należy również wspomnieć o bardzo dużej reaktywności stopów aluminium z tlenem oraz jego powinowactwa do chloru, fluoru, siarczanów czy krzemianów. Powstałe naturalne warstwy tlenkowe są słabe i o niskiej zwilżalności, powodując znaczne obniżenie wytrzymałości połączenia adhezyjnego. Dlatego też, zważywszy, że powierzchnie metalu pokryte są zawsze warstwą tlenków, zdolność utworzenia odpowiedniego połączenia adhezyjnego zależy głównie od jakości warstw tlenkowych wytworzonych w kontrolowanych procesach.

Stopy aluminium poddawane są różnorodnym procesom przygotowania powierzchni celem uzyskania odpowiednich właściwości adhezyjnych. Procesy te można podzielić na trzy zasadnicze grupy [99, 155, 179]:

- obróbki mechaniczne,
- obróbki chemiczne,
- obróbki elektrochemiczne.

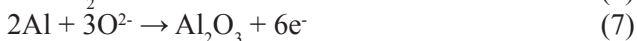
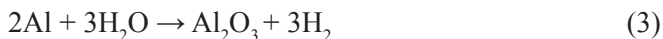
Minimalną obróbkę wstępną przygotowania powierzchni, która może być zastosowana jako poprzedzająca proces łączenia adhezyjnego stanowi odtłuszczenie. Obróbka strumieniowo-ścierna (piaskowanie) lub inne metody mechaniczne (obróbki abrazyjne) uznane są jako metody zapewniające wzrost początkowej wytrzymałości połącze-

nia adhezyjnego. Często łączone są z odtłuszczaniem. Obróbka strumieniowo-ścierna powoduje zmianę topografii powierzchni poprzez zwiększenie powierzchni międzyspowierzchniowej, co przy osiągnięciu dobrej zwilżalności może prowadzić do zwiększenia oddziaływań mechanicznych i chemicznych [151, 155].

Metody chemiczne przygotowania powierzchni aluminium obejmują między innymi proces trawienia kwasami [147, 179–185] oraz procesy wytwarzania warstw konwersyjnych [156]. W procesie trawienia usunięcie niepożądanych, słabych warstw tlenkowych i produktów korozji prowadzi w rezultacie do utworzenia na powierzchni cienkiej, jednorodnej i równomiernej warstwy tlenkowej z niewielkim poziomem mikrochropowatości. Trawienie może prowadzić do osiągnięcia dobrej początkowej wytrzymałości i trwałości połączenia adhezyjnego, pośredniej pomiędzy procesami mechanicznymi i elektrochemicznymi [147, 179, 185]. Natomiast warstwy konwersyjne modyfikują powierzchnię w kierunku powierzchni o wysokiej energii, o charakterystycznej guzkowatej strukturze. Warstwy konwersyjne na aluminium wpływają na dobrą początkową wytrzymałość i trwałość połączenia adhezyjnego porównywalną z procesami trawienia kwasami a nawet obróbkami elektrochemicznymi [159].

Aktualnie, jako przygotowanie powierzchni aluminium zapewniające uzyskanie połączenia o najwyższych właściwościach adhezyjnych stosowane są procesy elektrochemiczne [146, 147, 151, 179, 180, 186]. Jednym ze sposobów prawidłowego przygotowania powierzchni w procesie klejenia odpowiedzialnych struktur lotniczych jest proces wytwarzania konwersyjnej warstwy tlenkowej – anodowania. Procesy anodowania modyfikowane pod kątem przygotowania powierzchni pod klejenie pozwalają na otrzymanie kontrolowanych warstw tlenkowych, które zapewniają uzyskanie połączenia adhezyjnego o wysokiej wytrzymałości i trwałości.

W wyniku anodowania otrzymujemy warstwę tlenkową składającą się z cienkiej warstwy barierowej oraz warstwy górnej o strukturze porowatej. Podczas narastania warstwy tlenkowej wyróżnić można trzy etapy: przejście jonów Al^{3+} z metalu do warstwy tlenkowej, dyfuzję jonów Al^{3+} poprzez warstwę barierową, reakcję utleniania powłokotwórczą. Niezależnie od warunków procesu anodowania aluminium, warstwa tlenkowa powstaje w następujących reakcjach [187]:



Narastanie powłoki tlenkowej zachodzi w trzech etapach:

- powstawanie cienkiej (0,01–0,1 μm) i zwartej warstewki zaporowej. Na skutek migracji jonów Al^{3+} w polu elektrycznym i ich reakcji z jonami O^{2-} lub OH^- tworzy się bezwodny Al_2O_3 (o dużym oporze elektrycznym);

- przebudowa warstewki zaporowej na granicy faz: tlenek-elektrolit – powstawanie warstewki porowatej. Ze względu na zwiększenie objętości utworzonego tlenu w porównaniu do objętości przereagowanego metalu, w warstewce powstają naprężenia rozciągające. Prowadzi to do pojawienia się pęknięć w warstwie barierowej, co sprzyja tworzeniu się porów, do wnętrza których dyfunduje elektrolit;
- wzrost grubości warstwy porowatej o morfologii kolumnowej. Na dnie porów konkurują ze sobą dwa procesy: tworzenie powłoki tlenkowej i roztwarzanie jej przez elektrolit. Prowadzi to do pogłębiania się porów i tym samym narastania warstewki w głąb metalu. W zależności od przeznaczenia wytwarza się warstwę o grubości od kilku do około 150 μm .

Szybkość narastania powłoki tlenkowej jest efektem równowagi pomiędzy procesem tworzenia warstwy tlenkowej oraz zjawiskiem wtórnego rozpuszczania. Procesy te zachodzą z określoną szybkością:

- szybkość tworzenia się tlenu, przy braku reakcji ubocznych, można opisać prawem Faradaya, zgodnie z którym masa utworzonego tlenu jest wprost proporcjonalna do natężenia prądu i czasu anodowania;
- szybkość roztwarzania wytworzonej już warstewki tlenkowej pod wpływem elektrolitu jest wielkością, która zależy od rodzaju elektrolitu, jego stężenia i temperatury.

Dane literaturowe wskazują, że struktura górnej części warstwy tlenkowej jest amorficzna natomiast dolna krystaliczna. Przebieg procesu zależy od składu elektrolitu i warunków prądowo-temperaturowych [151, 188]. Proces anodowania prowadzony może być przy stałym napięciu lub gęstości prądu (zalecany). Szybkość tworzenia warstwy tlenkowej, grubość warstwy barierowej, wymiary komórek oraz porów są proporcjonalne do zastosowanego napięcia i zależą również od zastosowanego rodzaju kwasu. Korzystną strukturę warstewki tlenkowej (grubość warstwy barierowej, wielkość porów, gęstość porów) można uzyskać poprzez różne stosunki napięciowo-prądowe, gęstości, stężenia kwasu i temperatury kąpeli [151, 186]. Warstwa tlenkowa o największej reaktywności charakteryzuje się grubą warstwą zaporową i odpowiednio szerokimi porami.

Przygotowanie powierzchni aluminium do klejenia poprzez procesy anodowania obejmuje głównie anodowanie w: kwasie fosforowym, kwasie chromowym, kwasie siarkowym oraz kwasie borowo-siarkowym [146, 184-186, 188, 189].

Anodowanie w kwasie fosforowym (PAA) [147, 156, 178, 179] pozwala na otrzymanie warstw tlenkowych o odpowiedniej grubości (0,1–2 μm) i rozwinięciu powierzchni, w których stosunkowo głębokie sześciokątne komórki z dłuższymi wystęgami mogą prowadzić do efektywnego szepiania mechanicznego. Warstwy tlenkowe wytworzone w procesie PAA cechują się dużą odpornością na hydratację dając w rezultacie połączenia odporne na oddziaływanie czynników środowiskowych. Do wad warstw tlenkowych otrzymywanych w procesie PAA zaliczyć można ich niską odporność na uszkodzenia, co może powodować obniżenie ich odporności na korozję.

Kolejnym procesem jest anodowanie w kwasie chromowym (CAA) [147, 178, 179, 185], w którym uzyskuje się stosunkowo cienkie (2–5 μm) i odporne na korozję

warstwy tlenkowe. W procesie anodowania w kwasie chromowym otrzymywana jest warstwa barierowa z górną warstwą wysokich kolumn gęsto upakowanego i zwarteo tlenku [146]. W stosunku do PAA morfologia tej warstwy charakteryzuje się mniejszą ilością potencjalnych miejsc szperei [146]. Warstwy anodowe otrzymywane w procesie CAA mają niewielki lub żaden wpływ na wytrzymałość zmęczeniową gotowych elementów. Proces CAA często jest stosowany tam, gdzie istnieje możliwość pozostania roztworu w otworach, wybraniach oraz szczelinach [178]. W procesie anodowania w kwasie chromowym otrzymuje się jedną z najbardziej reaktywnych powierzchni odpowiednią do procesu klejenia.

Anodowanie w kwasie siarkowym (SAA) [178, 190] jest najczęściej stosowane do ochrony przed korozją, rzadziej jako przygotowanie powierzchni w połączeniach adhezyjnych. Uszczelnione warstwy tlenkowe charakteryzują się wysoką twardością, odpornością na zużycie oraz wysoką odpornością na korozję. Konwencjonalne warstwy anodowe wytworzone w procesie SAA posiadają zwiększoną grubość (około 5–50 μm), co wpływa na obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej stopów aluminium, dlatego też nie są one często stosowane na częściach konstrukcyjnych [151]. Ponadto warstwa zawiera około 10–15% tlenku siarki (SO_3), co może powodować zwiększone ryzyko korozji. W obecności wilgoci warstwa charakteryzuje się niestabilnością i niskimi właściwościami mechanicznymi. Powoduje to otrzymanie połączenia adhezyjnego o relatywnie niewystarczającej wytrzymałości i trwałości, prowadząc do przedwczesnego zniszczenia [151].

Modyfikacją konwencjonalnego procesu anodowania SAA jest proces wytwarzania cienkich warstw w procesie anodowania w kwasie siarkowym (TFSA) [178]. Proces ten stanowi ulepszenie konwencjonalnego procesu SAA pod względem właściwości adhezyjnych i odporności na korozję. Osiągnięto to dzięki obniżeniu stopnia wzrostu tlenku poprzez zmniejszenie stężenia kwasu siarkowego (obniżenie przewodnictwa elektrycznego) i redukcję generowanego ciepła do poziomu otoczenia. Warstwa otrzymanego tlenku charakteryzuje się strukturą drobnoziarnistą i małą grubością (5–8 μm).

Proces SAA nie jest zalecany do elementów nitowanych lub łączonych, ponieważ pozostałości elektrolitu mogą wywoływać procesy korozyjne. Proces anodowania w kwasie siarkowym jest procesem tańszym w porównaniu do anodowania w kwasie chromowym, a roztwory do anodowania są znacznie mniej toksyczne. Wskazuje to na możliwość dalszego rozwoju i modyfikacji tego procesu w kierunku wytwarzania powierzchni sprzyjającej otrzymaniu połączeń adhezyjnych o wysokiej wytrzymałości i trwałości.

Alternatywnie do procesu anodowania w kwasie chromowym, z powodu istotnych problemów z ochroną środowiska i bezpieczeństwem organizmów ludzkich, został opracowany proces anodowania w kwasie borowo-siarkowym (BSAA) przez firmę Boeing [156, 178, 189]. Warstwy wytworzone w procesie BSAA są małej grubości (2–7 μm), co powoduje, że mają one niewielki, lub żaden, wpływ na wytrzymałość zmęczeniową gotowych elementów.

Osiągnięcie wysokiej odporności korozyjnej warstwy tlenkowej wytwarzanej na powierzchni metalu jest możliwe poprzez uszczelnienie jej w gorącej wodzie z dodatkiem chromianów [151, 191]. Uszczelnienie powłoki powoduje zamknięcie porów w warstwie tlenkowej zapobiegając oddziaływaniu wilgoci w warstwie wierzchniej. Ten etap przygotowania powierzchni powoduje jednak, że powierzchnia metalu staje się nieaktywna w aspekcie procesów łączenia adhezyjnego.

Właściwości warstwy tlenkowej wytworzonej w procesach anodowania zależą głównie od anionu kwasu, z którego została uformowana. Warstwa tlenkowa składa się z anionów kwasu zanieczyszczonego warstwą materiału przylegającego do porów i stosunkowo czystego tlenku glinu. Anodowanie powoduje wytworzenie warstw tlenkowych z pierwiastkami stopowymi w proporcjach zbliżonych do występujących w podłożu [151]. Dane literaturowe [151, 192] wskazują, że poziom naprężeń własnych w warstwach tlenkowych wynosi do 10 N/mm^2 (ściskające) oraz do 2 N/mm^2 (rozciągające) i są one kilka rzędów mniejsze od naprężeń po różnych zabiegach obróbki mechanicznej. Wykazano, że szybkość tworzenia warstwy tlenkowej wzrasta w kolejności: kwas chromowy, kwas fosforowy, kwas siarkowy. Obecność anionów kwasu w warstwie tlenkowej wpływa na jej odkształcenie do zniszczenia, twardość i odporność na ścieranie. Stwierdzono, że ze względu na obecność wiązań chemicznych i usieciowanie pomiędzy tlenkiem glinu i anionami kwasów, odkształcenie do zniszczenia będzie wzrastać, a twardość i odporność na ścieranie będzie się zmniejszać w kolejności: kwas siarkowy, kwas fosforowy, kwas chromowy. Odkształcenie do zniszczenia jest odwrotnie proporcjonalne do grubości warstwy, ale niezależne od średnicy porów i grubości warstwy barierowej. Warstwy tlenkowe otrzymywane w wyniku procesów anodowania, mogą odznaczać się kruchością, która zależy bezpośrednio od ich twardości.

Natomiast tendencja do pęknięć związana jest z naprężeniami zginającymi. Drobne pęknięcia warstwy tlenkowej nie wpływają znacząco na właściwości ochronne warstwy tlenku. Ciągłość warstwy tlenkowej jest odwrotnie proporcjonalna do odporności na ścieranie i twardości. Ze względu na kruchość warstw tlenkowych operacja obróbki plastycznej (np. gięcia metalu) po anodowaniu musi być bardzo ograniczona [151]. Zazwyczaj pęknięcia pojawiają się, gdy wydłużenie osiąga 0,5%. Wytrzymałość zmęczeniowa warstw tlenkowych, w których nie występują pęknięcia jest bardzo wysoka. Jeżeli w warstwie tlenkowej obecne są pęknięcia, inicjacja pęknięć zmęczeniowych będzie następować znacznie wcześniej [190]. Ponadto powierzchnia rozdziału tlenek-substrat jest zdolna do przeniesienia znaczących naprężeń ścinających. Odporność cieplna warstw tlenkowych jest bardzo wysoka, jakkolwiek drobne pęknięcia mogą być obserwowane przy $80\text{--}120^\circ\text{C}$, w szczególności w kruchych warstwach. Nie wpływają one jednak znacząco na właściwości ochronne warstwy. Pęknięcia warstwy tlenkowej spowodowane są m.in. niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, który jest w przybliżeniu 5 razy mniejszy do materiału bazowego [192].

4.2. Przygotowanie powierzchni tytanu

Osiągnięcie trwałego połączenia adhezyjnego z wykorzystaniem tytanu i jego stopów jest szczególnie istotne dla przemysłu lotniczego i obronnego. Badania te prowadzone są od lat 60. ubiegłego stulecia [168]. Dla laminatów metalowo-włóknistych, w których warstwy metalu stanowi tytan, dane literaturowe dotyczące metod przygotowania powierzchni tytanu i jego stopów są bardzo ograniczone [132].

Dokonując oceny przygotowania powierzchni tytanu stosowany jest podział na grupy I, II, III w zależności od poziomu chropowatości [168, 179, 193, 194]. Grupa I o niewielkim poziomie makro- i mikrochropowatości, grupa II o dużym poziomie makro- a małym poziomie mikrochropowatości natomiast grupa III to grupa o niewielkim poziomie makro-, ale wysokim poziomie mikrochropowatości. Powierzchnia makrochropowata definiowana jest jako powierzchnia o charakterystycznych nierównościach o wymiarach około 1 μm lub większych, natomiast mikrochropowata – o nierównościach 0,1 μm lub mniejszych [194]. Przeprowadzone badania trwałości połączeń adhezyjnych wykazały, że przygotowanie powierzchni z niewystarczającą chropowatością (makro i mikro) wykazuje najniższą trwałość połączenia. Procesy, w których otrzymywany jest znaczący poziom makrochropowatości, ale niski poziom mikrochropowatości prowadzą do trwałości od umiarkowanej do dobrej, natomiast procesy, w których powierzchnia charakteryzuje się znaczącą mikrochropowatością zapewniają najwyższą wytrzymałość i trwałość połączeń adhezyjnych [128, 162].

W przypadku tytanu i jego stopów, dla wytworzenia połączenia adhezyjnego o wysokiej wytrzymałości i trwałości zastosowanie znajdują mechaniczne, chemiczne, elektrochemiczne oraz energetyczne procesy przygotowania powierzchni [130, 162, 195].

Mechaniczne sposoby przygotowania tytanu są stosowane przede wszystkim w celu wytworzenia czystej makroskopowo chropowatej powierzchni i usunięcia istniejących warstw tlenkowych. Mechaniczne sposoby przygotowania powierzchni podobnie jak w przypadku aluminium, nie są wystarczające, jednak połączenie ich z metodami chemicznymi lub elektrochemicznymi może pozwolić na otrzymanie trwałego połączenia adhezyjnego [155, 162, 179]. Przykładem takiego sposobu przygotowania powierzchni jest proces VAST [155, 162], w którym powierzchnia tytanu jest poddawana obróbce strumieniowo-ściernej pod wysokim ciśnieniem, z użyciem zawiesiny materiału ściernego w postaci tlenku glinu i kwasu fluorokrzemowego. Otrzymana warstwa tlenków ma charakter krystaliczny. Spotykane są ponadto procesy mechanicznego przygotowania powierzchni, takie jak wygładzanie strumieniowo-ścierne (docieranie natryskowe) i oczyszczanie strumieniowo-ścierne z płukaniem [168]. Nie zostały jednak dotychczas dokładnie określone charakterystyki adhezyjne, które są prawdopodobnie znacznie niższe w porównaniu do obróbek powierzchniowych typu anodowanie.

Większość obróbek chemicznych powoduje modyfikację podłoża tytanowego przez trawienie istniejącej warstwy tlenku [162]. Przygotowanie powierzchni tytanu poprzez trawienie kwasami przeprowadza się głównie z wykorzystaniem kwasu azotowo-fluoro-

wodorowego, kwasu solno-ortofosforowego, kwasu siarkowego oraz kwasu dichromianowo-sodowo-chromowego [162]. W procesie tym otrzymana jest adekwatna końcowa wytrzymałość połączenia adhezyjnego, jakkolwiek jego trwałość jest niska. Istotnym problemem dla tego sposobu przygotowania powierzchni jest wzrost stężenia wodoru. Dlatego też, do trawienia powierzchni tytanu szersze zastosowanie znajdują zasadowe roztwory trawiące. W procesie zasadowego trawienia nadtlutlenkiem w zależności od stężenia wodorotlenku sodu i nadtlutlenku wodoru powierzchnia metalu jest trawiona albo utleniana [146, 162, 179]. Warstwy tlenkowe do grubości 2 μm wytworzone w procesie trawienia sodowym nadtlutlenkiem wodoru charakteryzują się zwilżalną powierzchnią, stabilnością do temperatury 200°C i zdolnością do tworzenia połączenia o wysokiej wytrzymałości w podwyższonych temperaturach i wysokiej wilgotności. Trawienie powierzchni w alkalicznym nadtlutlenku wodoru (AHPE) nie jest w pełni akceptowane ze względu na niestabilność nadtlutlenku wodoru przy temperaturze kąpieli 65°C.

Jednym z stosowanych chemicznych sposobów przygotowania tytanu do klejenia jest obróbka fosforanowo-fluorkowa (PF), zaliczana do I grupy z powierzchnią o niewielkim poziomie makro lub mikrochropowatości [155, 162, 179]. Obróbka fosforanowo-fluorkowa zaliczana jest do metod wytwarzania warstw konwersyjnych. Istotą procesu obróbki fosforanowo-fluorkowej jest etap trawienia z następnym etapem pasywacji [194, 196–199]. Otrzymywana jest jednorodna i bardzo cienka warstwa tlenku tytanu (anatazu) o grubości średnio około 20 nm [194, 200]. Istotnym problemem tego sposobu przygotowania powierzchni jest stabilność warstwy tlenkowej. W przypadku standardowej obróbki fosforanowo-fluorkowej stwierdzono, że pod wpływem wilgotnego środowiska i podwyższonej temperatury wytworzona warstwa tlenku tytanu o strukturze anatazu (niestabilnego) ulega powolnej zamianie na warstwę termodynamicznie stabilniejszego tlenku tytanu typu rutyl [179, 194]. W rezultacie następuje zmiana objętości o około 8%, która powoduje występowanie naprężeń na powierzchni rozdziału warstwy tlenku-klej co wpływa istotnie na zmniejszenie trwałości połączenia adhezyjnego [196, 197, 200].

Dlatego też, aktualnie stosowana jest modyfikowana obróbka fosforanowo-fluorkowa (MPF) mająca na celu stabilizację struktury warstwy tlenkowej (anatazu), a tym samym zmianę trwałości połączenia adhezyjnego [155, 162, 179]. Modyfikacja polega na dodaniu do roztworu trawiącego siarczuanu sodu zapobiegającego transformacji anatazu na rutyl poprzez wbudowywanie jonów sodu w strukturę krystaliczną tlenku [194, 196, 198, 200]. Modyfikowany proces obróbki fosforanowo-fluorkowej pozwala na otrzymanie bardzo cienkiej i przezroczystej warstwy tlenkowej o grubości około 8 nm. Ponadto otrzymywany jest wyższy stopień mikrochropowatości powierzchni w porównaniu do standardowej obróbki PF. Charakteryzuje się ona dobrą zwilżalnością. Powierzchnia tytanu poddana obróbce fosforanowo-fluorkowej może zawierać P, Na oraz F, który najprawdopodobniej ma negatywny wpływ na trwałość połączenia adhezyjnego [194, 198]. Dane literaturowe wskazują, że trwałość połączeń adhezyjnych z zastosowaniem tego sposobu obróbki nie jest wystarczająca (niska), w szczególności pod wpływem oddziaływania wilgotnego środowiska i podwyższonej temperatury oraz wysokich naprę-

żeń [196, 197]. Dostępne są jednak również dane które wskazują, że zastosowanie tej obróbki pozwala na uzyskanie dobrej wytrzymałości początkowej jak i odpowiedniej trwałości połączenia adhezyjnego w przypadku czystego technicznie tytanu [155]. Zarówno standardową obróbkę fosforanowo-fluorkową oraz modyfikowaną obróbkę fosforanowo-fluorkową przewyższają obróbki takie jak TURCO 5578, anodowanie w wodorotlenku sodu oraz anodowanie w kwasie chromowym.

TURCO 5578 jest kolejnym chemicznym sposobem przygotowania powierzchni tytanu poprzez trawienie alkaliczne [162, 179, 195]. W wyniku tej obróbki otrzymuje się powierzchnię o dużej makrochropowatości z niewielką ilością lub nieobecnością mikrochropowatości. Grubość wytworzonego tlenku wynosi około 17,5 nm. Przeprowadzone badania trwałości połączeń wykazały, że jedynie w procesach anodowania w kwasie chromowym otrzymywane są wyższe wartości. Podobnym procesem jest DAPCO [162], powodujący wzrost makrochropowatości z niewielką ilością lub nieobecnością mikrochropowatości (warstwa tlenków ma grubość około 6 nm).

Opracowano ponadto przygotowanie powierzchni tytanu typu Pasajell 107 [162, 179], które jest zalecane jako obróbka wstępna tytanu w połączeniach adhezyjnych. Proces Pasajell 107 jest stosowany np. w kombinacji z ścieraniem czy obróbką strumieniowo-ścierną. W procesie tym otrzymywana jest amorficzna warstwa tlenku, która ma strukturę anatazu, stabilnego do temperatury 175°C. Trwałość połączenia adhezyjnego w podwyższonych temperaturach i środowisku wilgotnym znacznie przewyższa trwałość połączenia w stosunku do przygotowania powierzchni poprzez alkaliczne trawienie nadtlakiem. Do najważniejszych sposobów przygotowania powierzchni tytanu zaliczyć można obróbki elektrochemiczne – anodowanie w kwasie chromowym oraz anodowanie w wodorotlenku sodu [195, 201–206]. Anodowanie powierzchni tytanu w kwasie chromowym (CAA) [146, 162, 179] powoduje powstanie warstwy tlenkowej o grubości 40 nm i 80 nm (dla zastosowanego napięcia 5V i 10V) i znacznej mikrochropowatości. Powstała warstwa tlenków charakteryzuje się szczególnie wysoką wytrzymałością i trwałością połączenia adhezyjnego, najwyższą ze wszystkich sposobów przygotowania powierzchni tytanu.

Anodowanie w wodorotlenku sodu (SHA) [155, 162, 179] pozwala na uzyskanie wysokiej wytrzymałości połączenia adhezyjnego o dobrej trwałości w warunkach podwyższonej temperatury, wilgotności i naprężeń. Zaletą tego sposobu anodowania jest możliwość wielokrotnego wykorzystania roztworu wodorotlenku sodu. Ponadto roztwór ten uznany został roztworem o niskim eksploatacyjnym i środowiskowym zagrożeniu.

Wśród elektrochemicznych metod przygotowania powierzchni wyróżnić można proces katodowego osadzania tlenków metali z roztworów alkoholowych zawierających nieorganiczne azotany [162]. Proces ten zapewnia osiągnięcie wyższej wytrzymałości i trwałości połączenia w porównaniu do procesu VAST oraz TURCO 5578. Dane literaturowe dostarczają też informacji na temat innych sposobów przygotowania powierzchni tytanu, których celem jest opracowanie nowych, bezpiecznych i przyjaznych środowisku procesów. Należą do nich obróbka plazmowa, proces zol-żel oraz obróbka laserowa.

Obróbka plazmowa pozwala na modyfikację powierzchni poprzez zwiększenie zwilżalności i chemicznej interakcji na powierzchni w związku z obecnością grup funkcyjnych (polarnych, promujących wiązania wodorowe) oraz poprzez modyfikację słabej warstwy granicznej [162, 195, 207–210]. Obróbka plazmowa klasyfikowana jest jako proces przygotowania powierzchni poprzez oddziaływanie strumienia plazmy oraz jako proces natryskiwania plazmowego warstw. Natryskiwanie plazmowe warstw na powierzchni metalu pozwala na otrzymanie chropowatej, powtarzalnej i cienkiej warstwy jednorodnego tlenku. Obróbka ta zaliczana jest do grupy III o wysokim poziomie mikrochropowatości. Nieliczne dane literaturowe [162, 168] wskazują, że trwałość połączeń adhezyjnych poprzez przygotowanie powierzchni natryskiwaniem plazmowym (Al_2O_3 , AlPO_4 , MgO and SiO_2) jest porównywalna z anodowaniem CAA, a trwałość połączeń z warstwami TiO_2 , TiSi_2 , MgO i SiO_2 jest porównywalna z procesem TURCO. Przypisywane jest to obecności relatywnie cienkiej warstwy tlenku i interakcji przez mechaniczne szepianie i tworzenie wiązań chemicznych z warstwami natryskiwanyimi plazmowo.

Badania połączeń przy podwyższonej temperaturze i wilgotnych środowiskach (60°C i 95% wilgotności względnej) wykazały równoważną bądź wyższą wytrzymałość i trwałość połączenia adhezyjnego w porównaniu do obróbek chemicznych czy elektrochemicznych (CAA, SHA) z kohezyjnym zniszczeniem w warstwie kleju [168]. Do innych zalet natryskiwania plazmowego w stosunku do obróbek chemicznych możemy zaliczyć [162]: elastyczność w projektowaniu powłok do specyficznych zastosowań, niewrażliwość na zanieczyszczenia powierzchniowe, nieograniczony okres składowania (do właściwego procesu łączenia), możliwość zastosowania metody w naprawach, niskie koszty procesu. Jest to metoda przyjazna dla środowiska (brak chemicznych odpadów). Wysokie rezultaty trwałości połączeń adhezyjnych w stosunku do metod elektrochemicznych otrzymano również poprzez plazmowe natryskiwanie warstw polimerowych na powierzchnię tytanu oraz aluminium (poliamidy, epoksydy).

Prowadzone są również badania nad zastosowaniem podobnej techniki do natryskiwania plazmowego, określanej jako napyłanie katodowe krzemem (*silicon sputtering*) [162], w której na podłożu tytanowym otrzymywana jest warstwa krzemu o grubości 20 nm. Wzrost wytrzymałości i trwałości połączenia adhezyjnego są przypisywane zwiększonemu napięciu powierzchniowemu i chropowatości powierzchni oraz możliwości oddziaływania substancji ze zwiększoną powierzchnią i interakcją z krzemem i tlenkami.

Alternatywnym sposobem przygotowania powierzchni tytanu jak i aluminium jest proces zol-żel (Boeing, Boegel) [162, 185, 211]. W procesie zol-żel warstwy na powierzchni metalu wytwarzane są z wodorocieńczalnych zoli (nie zawierających niebezpiecznych chromianów i rozpuszczalników) – prekursorów alkoholu cyrkonu i silanowych środków sprzęgających, które hydrolizują do wodorotlenków i reagują z hydroksylowymi grupami na powierzchni metalu w wyniku reakcji kondensacji [132, 211]. Powstaje wówczas hybrydowa powłoka organiczno-nieorganiczna o gradientowym połączeniu hybrydowym poprzez oddziaływanie z metalem i utworzeniem silnego wiązania chemiczne-

go-kowalencyjnego typu M(Zr)-O-Al (lub Ti) oraz poprzez oddziaływanie organicznych grup funkcyjnych silanu (środka sprzęgającego) z grupami np. aminowymi żywic czy klejów epoksydowych. W wyniku procesu zol-żel na powierzchni metalu powstaje cienka warstwa o grubości od 20 nm do około 1 μ m. Cechuje ją wysoka elastyczność w porównaniu do nieorganicznych warstw tlenkowych. Proces zol-żel jest metodą stosunkowo prostą i tanią, która może być również wykorzystywana w naprawach.

Proces przygotowania powierzchni metalu w procesie zol-żel obejmuje etapy: trawienie lub obróbkę strumieniową ścierną, płukanie, aktywację powierzchni (dla tytanu 50% roztworem Turco 5578L), płukanie, suszenie, obróbkę zol-żel, suszenie, nałożenie primeru lub kleju [132]. Proces zol-żel umożliwia także otrzymanie warstw wielofunkcyjnych pełniących rolę ochrony antykorozyjnej (wprowadzenie inhibitorów korozji-chromianu potasu) czy wytworzenie powłok przewodzących rozpraszających ładunki elektryczne (wprowadzenie tlenków indu, cyny, sadzy i niklu). Ponadto warstwy zol-żel w podwyższonych temperaturach pełnią rolę ochronną przed utlenianiem. Badania wytrzymałości i trwałości połączeń adhezyjnych przy podwyższonej temperaturze i wilgotnych środowiskach wskazują na uzyskanie bardzo korzystnych właściwości w porównaniu do anodowania w kwasie chromowym. Proces zol-żel znajduje zastosowanie w połączeniach adhezyjnych tytan-kompozyt m.in. powierzchni sterowych samolotu F35, konstrukcji krytycznych w Boeing 787, elementów ochronnych przed wyładowaniami atmosferycznymi w śmigłowcach oraz erozją [132]. Dane literaturowe wskazują [132] na pozytywne wykorzystanie procesu zol-żel jako przygotowanie powierzchni tytanu w wytwarzaniu laminatów metalowo-włóknistych z włóknami węglowymi. Dodatkową zaletą jest również możliwość realizacji zol-żel jako procesu ciągłego obróbki powierzchni metalu.

W przygotowaniu powierzchni tytanu stosowana jest również obróbka laserowa [162, 212]. Przeprowadzone badania wykazały, że obróbka laserowa powoduje wzrost chropowatości powierzchni i powstawanie cienkiej warstwy tlenków. Wytrzymałość połączeń adhezyjnych wskazuje na nieznaczące różnice w porównaniu do anodowania w kwasie chromowym oraz wysoką trwałość przy zastosowaniu opatentowanej obróbki laserowej CLP [162].

Zespół pracowników z Politechniki Lubelskiej prowadzi również badania w zakresie zastosowania procesu ozonowania w przygotowaniu powierzchni m.in. aluminium i tytanu jako metody aktywowania warstwy wierzchniej bez negatywnego wpływu na środowisko naturalne [213–216]. Ozonowanie jest metodą prostą, o niskich kosztach eksploatacji. Zainteresowanie ozonowaniem jako metodą kształtowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej wynika z wysokiego stopnia reaktywności ozonu (silne właściwości utleniające i rodnikotwórcze) i może być alternatywą dla stosowanych obecnie metod chemicznych, jeśli celem jest podniesienie wartości swobodnej energii powierzchniowej i konstituowanie wytrzymałości długotrwałej konstrukcyjnych połączeń klejowych. Metoda ta jest aktualnie w fazie intensywnych badań laboratoryjnych.

Sposoby przygotowania powierzchni tytanu w aspekcie technologii połączeń adhezyjnych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie sposobów przygotowania powierzchni tytanu i jego stopów wg [162]

Typ obróbki	Charakter obróbki	Chropowatość powierzchni	Warstwa tlenku (nm)	Wytrzymałość połączenia	Trwałość połączenia
obróbka abrazyjna, czyszczenie rozpuszczalnikami	usuwanie środków rozdzielających	makro	—	niska	niska
obróbka strumieniowo-ścierna	usuwanie środków rozdzielających	makro	—	podwyższona	dostateczna
VAST	usuwanie środków rozdzielających	makro	—	dobra	niska
trawienie kwasami	trawienie	mikro	—	dostateczna	niska
trawienie alkaliczne	trawienie	mikro	60–200	dobra	dobra
obróbka fosforanowo-fluorkowa	trawienie	—	20	dostateczna	niska
modyfikowna obróbka fosforanowo-fluorkowa	trawienie i utlenianie	—	8	dostateczna	wyższa niż dla obróbki fosforanowo-fluorkowej
TURCO	utlenianie	makro	17,5	dostateczna	dostateczna
DAPCO	—	makro	6	podwyższona	dobra
Pasajell	utlenianie	makro	10–20	dostateczna	dostateczna
anodowanie w kwasie chromowym	utlenianie	mikro	40–140	wysoka	bardzo wysoka
anodowanie w NaOH	utlenianie	mikro	80–90	wysoka	bardzo wysoka
katodowe osadzanie Al_2O_3	utlenianie	—	—	dostateczna	dostateczna
natryskiwanie plazmowe	ablacja i utlenianie	mikro	130	wysoka	bardzo wysoka
zol-żel	promotor adhezji i utlenianie	—	—	wysoka	dobra
obróbka laserowa	ablacja i utlenianie	makro	—	wysoka	niska

4.3. Warstwy przejściowe na powierzchni metalu – primer

Powierzchnia stopów aluminium oraz tytanu bezpośrednio po procesie anodowania staje się bardzo silnie reaktywna ulegając szybkiej interakcji ze środowiskiem – wilgocią oraz organicznymi zanieczyszczeniami z atmosfery. Dlatego też, w celu osiągnięcia maksymalnej integracji powierzchni metalu z klejem (osnową kompozytu) w procesie łączenia adhezyjnego często stosowanym zabiegiem jest naniesienie na powierzchnię metalu powłoki organicznej gruntującej – primeru (potocznie „gruntokleju”) [146, 153, 217–221].

Jedną z głównych funkcji primeru jest zwiększenie odporności powierzchni rozdziału na oddziaływanie wilgoci i jego prawdopodobne działanie jako środka zapobiegającego hydratacji warstwy tlenkowej, a tym samym uniknięcie tworzenia się słabej warstwy granicznej [99, 162]. Ponadto primer powinien odznaczać się wysoką zdolnością do łatwego zwilżania powierzchni. Wyższa zwilżalność pozwala na osiągnięcie wyższej wytrzymałości połączenia oraz dokładniejszego wypełnienia nierówności na powierzchni. Do kolejnych funkcji primeru zalicza się [151, 162, 218]:

- ochronę powierzchni przed uszkodzeniem oraz zanieczyszczeniami aż do czasu właściwej operacji klejenia;
- blokowanie porowatości powierzchni, zapobiegając kapilarnemu zasysaniu kleju z linii klejenia;
- działanie jako nośnik inhibitorów korozji;
- zdolność do tworzenia wiązań chemicznych z powierzchniami łączonymi;
- zdolność do kształtowania silnych połączeń adhezyjnych z klejem;
- silna fizyczna adsorpcja do podłoża z wytworzeniem wiązania chemicznego.

Substancje typu primer, które mają podobną strukturę chemiczną do struktury kleju najczęściej zawierają następujące główne grupy związków chemicznych: żywice (najczęściej epoksydowe), środki utwardzające, rozpuszczalniki, inhibitory korozji, środki sprzągające, środki powierzchniowo czynne.

Aktualnie szerokie zastosowanie oprócz primerów zawierających rozpuszczalniki organiczne znalazły primery wodorozcieńczalne o równoważnych właściwościach i wysokiej trwałości. Pozwoliło to na wyeliminowanie toksyczności oraz problemów z łatwopalnością tych substancji [151].

Jednym z kluczowych składników primerów stanowią środki sprzągające (promotory adhezji) zwiększające przyczepność oraz powodujące uzyskanie optymalnych właściwości fizycznych w określonym (długim) czasie. Środki zwiększające przyczepność pełnią podwójną funkcję jako most połączenia pomiędzy różnymi materiałami. Mają one za zadanie wymuszenie otrzymania połączenia o wysokiej wytrzymałości z powierzchnią np. metalu tworząc silne i trwałe pierwotne wiązania międzyfazowe, a z drugiej strony tworzenie mocnego wiązania z innym materiałem np. klejem, osnową kompozytu [153, 218–221]. Istnieje szereg substancji, które są używane jako środki sprzągające, takie jak np.: silany, tytaniały, cyrkoniany i nieorganiczne chromiany [146, 162, 217, 219].

Struktura primeru po utwardzeniu jest pewnym rodzajem membrany z mikroporami, przez które może być transportowana woda, dlatego też primer nie zabezpiecza w pełni powierzchni [151]. Skondensowana woda na powierzchni może reagować z grupami polarnymi primeru lub powierzchnią aluminium i powodować osłabienie właściwości warstwy tlenkowej poprzez tworzenie bardzo kruchego i mechanicznie niestabilnego tlenku (bemit) o niskiej przyczepności do materiału podłoża. Może to również prowadzić do procesów korozji na powierzchni rozdziału metal-warstwa tlenkowa. Trwałość oraz odporność korozyjną można zwiększyć stosując jako dodatek do primeru inhibitorów korozji. Do najczęściej spotykanych należą inhibitory utleniające, takie jak chromiany (chromianu strontu, chromianu baru), które powodują tworzenie się cienkiej warstwy tlenku na powierzchni [151]. Chromiany są najbardziej skutecznymi inhibitorami ponieważ:

- wytworzony tlenek chromu ma małą rozpuszczalność;
- jony chromianowe są włączane w warstwę tlenku na powierzchni chronionego metalu i pełnią rolę rezerwuaru dla naprawy defektów w tlenku;
- tlenek utworzony w obecności inhibitora zmniejsza szybkość reakcji anodowej oraz jest słabym katalizatorem reakcji katodowej.

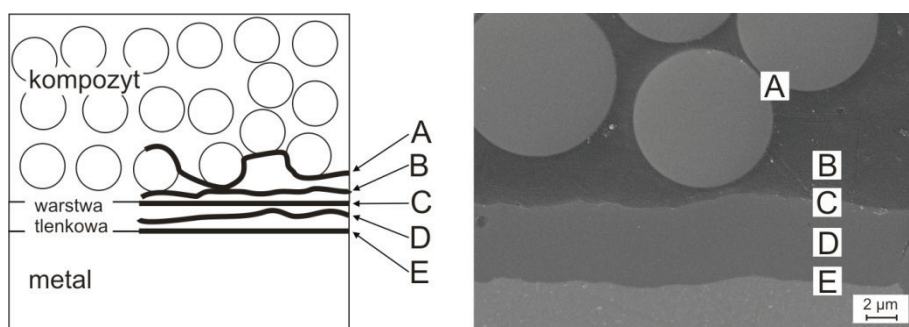
Alternatywą dla primerów z inhibitorem korozji w postaci chromianów mogą być primery zawierające molibdeniany [151]. Należą one do grupy inhibitorów nieorganicznych, uznawanych jako nietoksyczne.

Powłoka primeru pełni również ważną rolę ochronną w procesie produkcyjnym związaną z przechowywaniem i zabezpieczeniem powierzchni metalu przed zanieczyszczeniami (elastyczność procesu produkcyjnego). Przydatność metalu z powłoką primeru do procesu klejenia wynosi kilka miesięcy. Do pewnych wad stosowania primeru zaliczyć można problemy z kontrolą grubości nakładanej powłoki, która może wpływać na wytrzymałość połączenia adhezyjnego oraz odparowywanie dużych ilości rozpuszczalników w procesie nakładania i utwardzania primeru.

5. Zniszczenie laminatów metalowo-włóknistych w wyniku obciążeń dynamicznych z niską prędkością

Niezwykle istotnym aspektem naukowo-badawczym dotyczącym laminatów metalowo-włóknistych są zagadnienia związane z procesem zniszczenia. Podlegać mu mogą poszczególne komponenty laminatu metalowo-włóknistego, zarówno warstwy metalu jak i kompozytu włóknistego, w tym włókna wzmacniające oraz osnowa. Według autora niniejszej pracy charakterystyka i analiza procesów zniszczenia są szczególnie ważne w przypadku laminatów FML, których budowa jest złożona i charakteryzuje się większą liczbą powierzchni rozdziału. Analiza mechanizmów zniszczenia jest również istotna dla szacowania wytrzymałości i trwałości elementów kompozytowych poddanych oddziaływaniu czynników środowiska, obciążeń zmęczeniowych i dynamicznych typu *impact*. Ponadto identyfikacja procesu zniszczenia ma wpływ na etapy opracowania i wytwarzania materiału oraz dalsze procesy technologiczne. Niewystarczająca wytrzymałość połączenia o adhezyjnym charakterze zniszczenia może świadczyć o nieodpowiednim przygotowaniu powierzchni metalowej i wymuszać analizę przyczyn niepowodzenia oraz zastosowanie np. innego sposobu przygotowania powierzchni. Powoduje to również analizę szeregu innych etapów w całym cyklu projektowania i wytwarzania materiału oraz konstrukcji kompozytowej.

W przypadku laminatów FML (rys. 11) istotną kwestią jest możliwość występowania zniszczenia w międzywarstwach kompozytowych na powierzchni rozdziału włókno wzmacniające-osnowa, na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, a dokładniej na powierzchni rozdziału warstwa tlenku-primer/osnowa. Należy również brać pod uwagę procesy zniszczenia na powierzchni rozdziału warstwa tlenkowa-metal bazowy oraz pękanie warstwy tlenkowej czy zniszczenie w warstwie primeru.



Rys. 11. Schemat możliwych lokalizacji zniszczenia w obszarze powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach FML: A – zniszczenie kohezyjne w kompozycie włóknistym, B – zniszczenie kohezyjne w warstwie primeru/osnowy kompozytu, C – zniszczenie adhezyjne na granicy warstwa tlenkowa-primer, D – pękanie warstwy tlenkowej, E – zniszczenie na granicy metal bazowy-warstwa tlenkowa

Na podstawie przeprowadzonej analizy stanu wiedzy oraz przeprowadzonych badań własnych w zakresie klasycznych laminatów jak i laminatów metalowo-włókni-
stych można stwierdzić, że dominującą formę zniszczenia stanowią pęknięcia osnowy
a w szczególności rozwarstwienia. Natomiast krytycznym czynnikiem, przy którym po-
wstają rozwarstwienia są obciążenia dynamiczne [18, 47, 48, 222–225]. Wywołują one
bardzo złożony stan naprężeń w strukturze laminatu, a tym samym bardzo złożone me-
chanizmy zniszczenia z różnorodnymi jego formami, co daje możliwość ich dokładnej
analizy [226–228]. Obciążenia dynamiczne powodują większą degradację laminatów
niż analogiczne obciążenia statyczne, co przypisywane jest absorpcji znacznej części
energii w momencie uderzenia, która intensyfikuje procesy zniszczenia struktury lami-
natu [16, 229–232].

Zagadnienie obciążeń dynamicznych jest szczególnie istotne w materiałach kon-
strukcyjnych stosowanych w technice lotniczej, głównie w wyrobach kompozytowych.
Źródłem obciążeń dynamicznych o niskiej i wysokiej prędkości mogą być: naziemna
obsługa statków powietrznych, prace serwisowe, start i lądowanie (ciała stałe wyrzuca-
ne spod kół samolotu i unoszone przez wiatr, zderzenia z ptakami, grad), a także dzia-
łanie elementów balistycznych np. pocisków [58, 222, 233]. Obciążenia dynamiczne
o wysokich prędkościach i wysokiej energii powodują widoczne uszkodzenia lamina-
tu niejednokrotnie prowadząc do całkowitego zniszczenia wraz z perforacją elementu
[234–237]. W przypadku obciążeń dynamicznych z niską prędkością bądź niską ener-
gią obserwuje się głównie zniszczenie wewnętrznej struktury laminatu z często zupełnie
niewidocznym miejscem zewnętrznego oddziaływania. Tworzy się niewielki, słabo wi-
doczny (BVID), a niekiedy niewidoczny (NVID) obszar zniszczenia, który może znacz-
nie obniżać integralność strukturalną komponentów [48, 226, 238]. Ponadto w przy-
padku laminatów metalowo-włókni-
stych, zewnętrzne warstwy metalu zasłaniają obszar
zniszczenia.

Ponieważ FML, a szczególnie laminaty, w których międzywarstwę kompozytową
stanowi kompozyt o osnowie polimerowej wzmocniony włóknami węglowymi, są rela-
tywnie nowymi materiałami, wiele charakterystyk nadal pozostaje niejasnych, w szcze-
gólności odporność na obciążenia dynamiczne. Większość kompozytów to materiały
kruche, mogące absorbować energię poprzez zniszczenie, a nie jak w przypadku metali
poprzez odkształcenie plastyczne [48, 86, 226]. Wiadomym jest, że kompozyty o osno-
wie polimerowej wzmocnione włóknami ciągłymi, a w szczególności włóknami węgło-
wymi wykazują bardzo dużą podatność na obciążenia dynamiczne [224–226, 239–243].
Prowadzą one do powstawania bardzo złożonych form zniszczenia.

Laminaty metalowo-włókni-
ste odznaczają się wyższą odpornością na obciążenia
dynamiczne w porównaniu do klasycznych kompozytów [48, 86, 236, 244–248]. Istotną
rolę w odporności na obciążenia dynamiczne pełni warstwa metalowa. Laminaty te są
zdolne do przeniesienia większych obciążeń w porównaniu do stopów metali np. alu-
minium [244, 245]. GLARE wymagają co najmniej 15% większej energii uderzenia do
inicjacji pierwszego pęknięcia niż stopy aluminium [249].

Laminaty metalowo-włókniste poddane obciążeniom dynamicznym w przeciwieństwie do klasycznych laminatów nie są podatne na powstawanie dużych obszarów zniszczenia, [13, 48, 244, 245]. Wewnętrzna strefa zniszczenia obejmuje niewielki obszar w pobliżu punktu uderzenia i jest zazwyczaj mniejsza niż wielkość obserwowanego odkształcenia plastycznego laminatu. Może to jednak znacząco obniżać wytrzymałość i sztywność konstrukcji kompozytowej. Dlatego też, istotnym zagadnieniem w obszarze odporności na obciążenia dynamiczne laminatów jest wpływ obciążeń dynamicznych na ich właściwości resztkowe [21, 225, 250–260]. Stwierdzono, że największy spadek właściwości odnotowuje się dla laminatów z niewidocznymi makroskopowo uszkodzeniami [222]. Dla klasycznych laminatów spadek wytrzymałości na ściskanie dochodzi do 40% dla prób typu CAI [261]. Wytrzymałość zmęczeniowa laminatów poddanych obciążeniom dynamicznym i wytrzymałość resztkowa np. GLARE przewyższa klasyczne laminaty i stopy aluminium. Podczas badań wytrzymałości na ściskanie zanotowano 2% spadek wytrzymałości dla wgnieceń oraz 10% spadek wytrzymałości dla laminatów z pęknięciami na wskroś. Nie obserwuje się krytycznych dla laminatów rozwarstwień wyboczeniowych [57].

W ostatnim okresie obserwuje się zwiększenie ilości doniesień literaturowych dotyczących odporności na obciążenia dynamiczne laminatów metalowo-włóknistych. Prowadzone są badania w zakresie poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych poprzez zastosowanie różnych stopów metali jako warstw metalowych, w tym głównie Mg [121], Ti [17, 113, 135, 262, 263] stop aluminium z grupy 7xxx [228, 264, 265]. Publikowane są również prace z zakresu zastosowania różnych warstw kompozytu włóknistego w szczególności materiałów osnowy np. polimerów termoplastycznych a także zastosowań tkanin 3D [141].

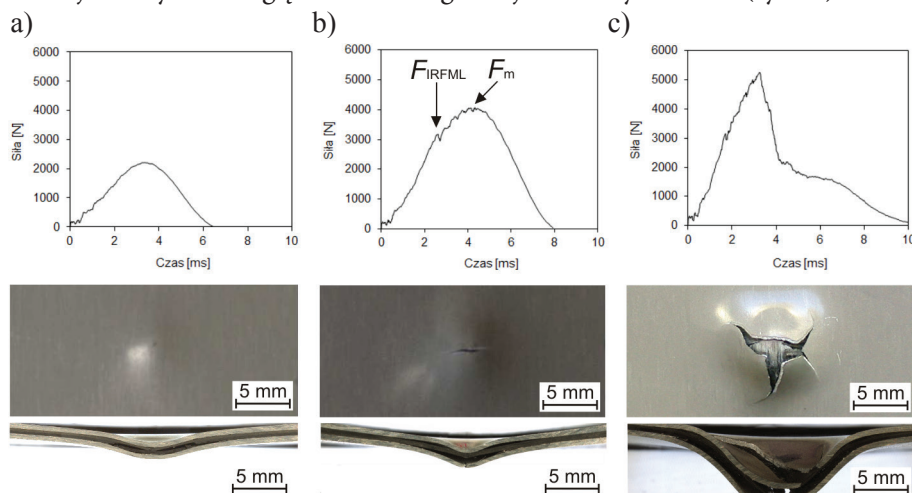
Badania odporności na obciążenia dynamiczne odnoszą się głównie do laminatów typu: aluminium z kompozytem polimerowym wzmocnianym włóknami szklanymi (GLARE). Dotyczą one wyznaczenia charakterystyk odporności na obciążenia dynamiczne w oparciu o globalną odpowiedź laminatu, m.in. poprzez wyznaczenie maksymalnych obciążeń przenoszonych przez laminat oraz ocenę makroskopową uszkodzenia strony laminatu niepoddanej oddziaływaniu wgłębnika (pęknięcia, perforacje) [19, 23, 245, 266–271]. W zakresie charakterystyki zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym o niskiej prędkości, w szczególności w zakresie zniszczenia struktury laminatu oraz powierzchni rozdziału metal-kompozyt, opublikowane dane w znacznym stopniu pochodzą od autora na podstawie prowadzonych badań własnych i nadal są niewystarczające [23, 44, 47, 48].

Analizy procesu zniszczenia laminatów FML poddanych obciążeniom dynamicznym prowadzone są także z wykorzystaniem metod numerycznych, które są w dalszym ciągu rozwijane [23, 270, 272–281]. Metody te bazują na matematycznych kryteriach opisujących proces zniszczenia poszczególnych komponentów laminatu (metal, włókien wzmocniających i osnowy). Prowadzone prace w zakresie modelowania numerycznego (również przez autora niniejszej pracy i współpracowników) mają na celu

opracowanie adekwatnych modeli numerycznych opisujących proces zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych z zastosowaniem różnorodnych technik modelowania, uwzględniających między innymi oddziaływanie na powierzchni rozdziału pomiędzy poszczególnymi warstwami kompozytu, a także pomiędzy metalem a kompozytem [274, 275].

Możliwymi formami zniszczenia w laminatach metalowo-włóknistych są pęknięcia poprzeczne w materiale kompozytowym (włókien i osnowy), rozwarstwienia pomiędzy poszczególnymi warstwami w kompozycie, rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, pęknięcia warstw metalowych oraz perforacja laminatu [18, 48, 225–227, 247, 278, 282–285].

Na podstawie badań własnych oraz analizy danych literaturowych [18, 47, 233, 245, 273, 286–288], w wyniku obciążeń dynamicznych wyróżnić można trzy zasadnicze typy zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych, które znajdują odzwierciedlenie w charakterystyce siła-czas ($F-t$), obrazie makroskopowym zniszczenia strony laminatu nie poddanej oddziaływaniu wgłębnika oraz degradacji struktury laminatu (rys. 12).



Rys. 12. Charakterystyczne typy zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych z włóknami węglowymi; (a) typ I, (b) typ II, (c) typ III

Typ I (możliwy przy niższych energiach obciążenia dynamicznego) to taki, kiedy zniszczenie następuje jedynie w strukturze laminatu metalowo-włóknistego, głównie w międzywarstwach kompozytu polimerowego wzmocnianego włóknami węglowymi, z często niewidocznym makroskopowo obszarem zniszczenia (rys. 12a). Zniszczenie struktury laminatu może odznaczać się licznymi rozwarstwieniami, pęknięciami włókien i osnowy.

Typ II (rys. 12b) to zniszczenie struktury laminatu metalowo-włóknistego (z możliwym dodatkowym przełamaniem warstw kompozytowych) z charakterystycznym pękaniem dolnej warstwy metalu niepoddanej bezpośredniemu kontaktowi z wgłębnikiem.

Typ III–katastroficzny (możliwy w zakresie wysokich energii obciążenia dynamicznego), w którym obserwuje się zniszczenie struktury laminatu oraz penetrację i perforację laminatu metalowo-włóknistego przez węglębnik (rys. 12c).

Charakterystyki siła-czas ($F-t$) dla laminatów FML poddanych obciążeniom dynamicznym dostarczają informacji o charakterystycznych etapach oraz punktach, w których zachodzą istotne zmiany związane ze zniszczeniem laminatu [17–19, 47, 245, 268, 287].

W początkowym etapie obciążania laminatu przez oddziałujący węglębnik na wykresie siła-czas zauważalne są nieznaczne oscylacje siły (drgania) związane ze stabilizacją układu laminat-węglębnik [228, 239, 289]. Na tym etapie oddziaływania (pomimo braku widocznych zewnętrznych zmian w laminacie nie można wykluczyć inicjacji uszkodzeń w jego strukturze. Inicjacja zniszczenia może następować w szczególności na powierzchni rozdziału osnowa-włókno węglowe. Potwierdzają to badania własne w zakresie odporności na uderzenia dynamiczne laminatów metalowo-włóknistych z włóknami węglowymi przy bardzo niskich energiach oraz prace innych autorów [47, 48, 273].

Podczas dalszego wzrostu siły w czasie, obecność niewielkich oscylacji siły może świadczyć o inicjacji nowych pęknięć na powierzchni rozdziału osnowa-włókno węglowe bądź rozwoju już istniejących [47, 226, 290–292]. Na tym etapie zachodzi również inicjacja bardziej istotnych form zniszczenia w laminacie metalowo-włóknistym tj. rozwarstwień w dwóch charakterystycznych obszarach. Pierwszy z nich stanowi inicjacja rozwarstwień na powierzchni rozdziału pomiędzy poszczególnymi warstwami w kompozycie polimerowym o różnym ukierunkowaniu kątowym włókien węglowych. Drugi obszar inicjacji rozwarstwień stanowi powierzchnia rozdziału metal-kompozyt. Rozwój zniszczenia na tym etapie jest lokalny i niekontrolowany.

W efekcie postępującej penetracji węglębika w laminat obserwuje się dalszy wzrost siły w czasie uderzenia, aż do osiągnięcia punktu granicznego, po którym następuje bardzo znaczący spadek siły w czasie. Punkt ten odpowiada momentowi maksymalnego, możliwego odkształcenia dolnej warstwy aluminium, gdzie nie obserwuje się inicjacji pęknięcia dolnej warstwy laminatu. Punkt ten nazwany przez autora i współpracowników F_{IRFML} należy uznać jako miarę odporności na obciążenia dynamiczne laminatów metalowo-włóknistych [47]. Charakterystyczny znaczący spadek siły w czasie w części wzrastającej krzywej może być interpretowany jako występowanie istotnego zniszczenia poprzez intensywną propagację rozwarstwień w laminacie pomiędzy poszczególnymi warstwami kompozytu polimerowego o różnym ukierunkowaniu włókien oraz na powierzchni rozdziału metal-kompozyt [47, 227, 245, 262, 273].

Po osiągnięciu punktu F_{IRFML} prawdopodobieństwo rozwoju zniszczenia znacznie wzrasta i może przybierać różnorodne formy, m.in. inicjację pęknięcia dolnej warstwy metalu oraz znaczny rozwój rozwarstwień. Można przypuszczać, że na tym etapie zachodzi również pękanie włókien w poszczególnych warstwach kompozytu. W kolejnych etapach oddziaływania węglębnik-laminat obserwuje się dalsze fluktuacje siły w czasie uderzenia i dalszy katastroficzny rozwój zniszczenia. Prawdopodobnie nastę-

puje znacząca degradacja struktury laminatu poprzez rozwój pęknięć, rozwarstwień oraz łączenie się ze sobą poszczególnych uszkodzeń.

W końcowym etapie wzrostu siły w czasie osiągnięty zostaje krytyczny poziom – siła maksymalna (F_m). Przyjmuje się, że punkt F_m reprezentuje maksymalną zdolność laminatu do przenoszenia energii uderzenia [47, 245, 256]. Na tym etapie prawdopodobnie dochodzi również do pęknięcia górnej warstwy aluminium. Obserwuje się znaczny rozwój zniszczenia dolnej warstwy aluminium, a także warstw kompozytu głównie przez pękanie włókien wzmacniających (przełamania całych warstw kompozytowych).

Dla laminatów poddanych obciążeniom dynamicznym o charakterystycznych przebiegach zależności siła-czas (rys. 12a, b) odnotowuje się zbliżony, łagodny przebieg krzywej po osiągnięciu siły maksymalnej F_m (symetryczny dla części wzrastającej i opadającej). Wskazuje to na wycofywanie się wgłębnika po osiągnięciu F_m , a zniszczenie przybiera najczęściej postać zniszczenia wewnętrznego struktury laminatu lub nieznacznego pęknięcia dolnej warstwy metalowej (typ I i II) [17, 23]. Świadczy to o wysokiej odporności materiału na obciążenia dynamiczne. Dla laminatów, gdzie obserwuje się penetrację i perforację laminatu (typ III) po osiągnięciu punktu F_m następuje gwałtowny spadek siły w czasie (rys. 12c) [47].

Ostatecznie wielkość uszkodzenia po stronie laminatu nie poddanej bezpośrednio oddziaływaniu wgłębnika jest jednym z kryteriów oceny odporności laminatów na obciążenia dynamiczne o niskich prędkościach, podobnie jak wartości sił charakterystycznych F_{IRFML} i F_m . Szczegółową analizę procesu rozwoju zniszczenia na poszczególnych etapach obciążenia dynamicznego z użyciem oryginalnego stanowiska badawczego wykorzystującego system szybkich kamer przedstawiono w pracy autora oraz Jakubczaka [47].

Na podstawie analizy danych literaturowych oraz prowadzonych badań własnych można stwierdzić, że w laminatach poddanych obciążeniom dynamicznym (rys. 13) występują dwie zasadnicze formy zniszczenia: pęknięcia osnowy – rozszczepienia (ang. *splitting*) oraz rozwarstwienia [48, 225–227, 293–296].

Zniszczenie osnowy kompozytu jest pierwszym typem zniszczenia wywołanym przez obciążenia dynamiczne, które zazwyczaj przyjmuje formę pęknięć na powierzchni rozdziału włókno wzmacniające-osnowa. Materiał osnowy, jaki stanowi tworzywo epoksydowe, wykazuje kruchość i niską odporność na rozwój pęknięć w tym rozwarstwień [226, 227, 293]. Obserwuje się dwa typy pęknięć osnowy, pęknięcia od naprężeń normalnych i ścinających. Pęknięcia od sił ścinających („pęknięcia ścinania”) powstają w wyniku obecności bardzo dużych poprzecznych naprężeń ścinających związanych z siłą nacisku oraz powierzchnią kontaktu wgłębnika z laminatem podczas uderzenia. Pęknięcia przebiegają pod kątem (około 45°) i tworzą charakterystyczną siatkę pęknięć w formie stożka [48, 226, 227, 262]. Natomiast w dolnych warstwach laminatu powstają pęknięcia pionowe, wywołane przez duże naprężenia normalne, pochodzące od zginania („pęknięcia zginania”). Przy niskich prędkościach uderzenia, sprężysta odpowiedź laminatu poprzez zginanie powoduje powstawanie dużych naprężeń rozciągają-

cych w dolnych warstwach laminatu. Pęknięcia te powstają, gdy normalne naprężenia w płaszczyźnie warstwy przekraczają poprzeczną wytrzymałość warstwy na rozciąganie [226, 227, 256]. Wprawdzie obecność pęknięć osnowy nie wpływa znacząco na ogólną sztywność laminatu, jednak działają one jako punkty inicjacji dla rozwarstwień na powierzchni rozdziału pomiędzy warstwami kompozytu o różnej orientacji włókien [48]. Badania własne a także innych autorów wskazują, że pęknięcia osnowy (od ścinania i zginania) mogą działać jako inicjacja rozwarstwień w laminatach metalowo-włóknistych, poprzez ich rozwój w kierunku powierzchni rozdziału metal-kompozyt [48, 226, 227].



Rys. 13. Charakterystyczne formy zniszczenia laminatów poddanych obciążeniom dynamicznym: (a) kompozyt epoksydowo-węglowy (b) laminat metalowo-włóknisty: aluminium-kompozyt epoksydowo-węglowy [48]

Rozwarstwienia są jedną z głównych i najbardziej istotnych form zniszczenia zarówno w klasycznych laminatach polimerowych wzmocnianych włóknami jak i w laminatach metalowo-włóknistych. Rozwarstwienia znacząco redukują właściwości resztkowe laminatów, które silnie zależą od pola powierzchni rozwarstwień oraz ich lokalizacji [58, 227, 282]. Reasumując, rozwarstwienia spowodowane są obecnością pęknięć osnowy i międzypłaszczyznowych naprężeń ścinających wzdłuż powierzchni rozdziału, niedopasowaniem sztywności pomiędzy przyległymi warstwami, grupowaniem warstw oraz odkształceniem laminatu [47, 227, 282, 288, 298]. Podstawową przyczyną powstawania rozwarstwień jest niedopasowanie współczynnika sztywności zginania pomiędzy przylegającymi warstwami o różnej orientacji włókien wzmocniających [19, 225, 282, 296, 299, 300]. Większa różnica modułu sprężystości pomiędzy kierunkiem poprzecznym a wzdłużnym (E_1/E_2) prowadzi do większych niedopasowań sztywności zginania i wzrostu rozwarstwień [227]. Według danych literaturowych najlepszą konfiguracją kątową warstw kompozytowych w laminatach metalowo-włóknistych w aspekcie odporności na obciążenia dynamiczne jest układ quasi-izotropowy $[0/\pm 45/90]$, następnie krzyżowy $[0/90]$ oraz jednokierunkowy $[0]$ [20, 244, 266, 301]. Rozwarstwienia na powierzchni rozdziału warstw o różnej orientacji kątowej włókien przyjmują kształt podłużny zbliżony do „orzecha ziemnego” z osią główną zgodną z orientacją włókien w niższej warstwie przy powierzchni rozdziału [225, 227, 256]. Kształt rozwarstwień wynika m.in. z rozkładu naprężeń ścinających wokół obszaru otaczającego wgłębnik,

niskiej międzywarstwowej wytrzymałości na ścinanie wzdłuż lub w pobliżu kierunku ułożenia włókien oraz pęknięć osnowy wywołanych przez naprężenia zginające. Według Richardsona [226] rozwarstwienia przebiegają również w obszarach o zwiększonej zawartości żywicy pomiędzy warstwami kompozytowymi o różnej orientacji.

Na mechanizm i wielkość zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych w efekcie obciążeń dynamicznych z niską prędkością znaczny wpływ może mieć również rodzaj włókien wzmacniających w międzywarstwach kompozytowych [18, 245, 273, 274, 302–304]. Kompozyty polimerowe z włóknami węglowymi, ze względu na większą kruchość oraz mniejsze odkształcenia do zniszczenia w porównaniu do innych włókien wzmacniających (np. szklanych, aramidowych), cechuje niższa odporność na obciążenia dynamiczne [228, 247, 262]. Badania własne i współpracowników wskazują, że włókna węglowe mogą przyczyniać się do pęknięcia dolnej warstwy metalu. Pękające włókna w dolnych warstwach kompozytu mają wpływ na kierunek propagacji pęknięcia dolnej warstwy metalu, który jest ściśle związany z kierunkiem ułożenia włókien w przyległej do metalu warstwie kompozytu [18, 47]. Uważa się, że rozwarstwienia są główną formą zniszczenia dla GLARE, natomiast w przypadku laminatów metalowo-włóknistych z włóknami węglowymi charakterystyczne jest zniszczenie włókien węglowych [266, 274].

W przypadku klasycznych laminatów, w szczególności wzmacnianych włóknami węglowymi, absorbowana energia uderzenia jest związana głównie ze sprężystą odpowiedzią oraz zniszczeniem laminatu. Natomiast w przypadku laminatów metalowo-włóknistych absorbowana energia jest związana ponadto z plastycznym – trwałym odkształceniem laminatu, a w szczególności jego warstw metalowych [18, 47, 227, 274]. Deformacja laminatu może absorbować znacznie większą energię w porównaniu do innych typów zniszczenia obserwowanych w laminatach metalowo-włóknistych. Wysoka odporność na obciążenia dynamiczne laminatów wskazuje, że warstwy aluminium zapobiegają rozrostowi rozwarstwień i penetracji przez wgłębnik [18, 228, 248, 262, 280].

Istotną kwestią dla zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym z punktu widzenia rozwarstwień może być powierzchnia rozdziału metal-kompozyt [48, 138, 244, 269, 305, 306]. Właściwości poszczególnych komponentów, powierzchnia rozdziału włókno-osnowa i metal-kompozyt mogą wpływać na wartości progowe energii lub naprężeń wymaganych do inicjacji różnych form zniszczenia wywołanych obciążeniami dynamicznymi. Właściwości adhezyjne, w tym jakość połączenia metal-kompozyt, a także proces wytwarzania mogą wpływać bezpośrednio na powstawanie rozwarstwień, a tym samym na odporność na obciążenia dynamiczne FML [11, 48, 121, 274, 297]. Laminaty metalowo-włókniste o bardzo dobrym połączeniu międzyfazowym odznaczają się znacznie wyższymi wartościami przenoszonych obciążeń oraz mniejszymi maksymalnymi odkształceniami w porównaniu do laminatów o niskiej jakości połączenia [247, 297, 307].

W przypadku FML z włóknami węglowymi nie tylko anizotropia właściwości sprężystych, ale również niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej między metalem i kompozytem mogą powodować powstawanie szczątkowych naprężeń

termicznych podczas utwardzania oddziałując na właściwości powierzchni rozdziału metal-kompozyt i odporność na obciążenia dynamiczne [48, 227]. W szczególności istotny w procesie kształtowania laminatów metalowo-włóknistych jest zatem dobór odpowiednich parametrów wytwarzania takich jak ciśnienie, temperatura utwardzania oraz zapewnienie odpowiednio niskich gradientów nagrzewania i chłodzenia.

Analiza stanu wiedzy wskazuje, że opublikowano dotychczas jedynie nieliczne prace, w tym prace autora i współpracowników odnoszące się do charakterystyk i procesu zniszczenia struktury laminatów metalowo-włóknistych z uwzględnieniem powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Autor wraz ze współpracownikami opublikował wyniki przeprowadzonych badań odporności na obciążenia dynamiczne laminatów typu: aluminium-kompozyt epoksydowo-węglowy w zakresie niskich prędkości oraz niskich energii 1,5 J; 2,5J i 5 J w porównaniu do klasycznych laminatów [48]. Badania w takich zakresach prędkości i energii dostarczyły cennych informacji na temat mechanizmów zniszczenia struktury kompozytowej. Mechanizm zniszczenia laminatów był bardzo złożony i związany z wewnętrzną degradacją kompozytu z charakterystycznym odkształceniem plastycznym dla laminatów metalowo-włóknistych. Głównymi formami zniszczenia w badanych laminatach były pęknięcia osnowy (na powierzchni rozdziału włókno-osnowa) oraz rozwarstwienia. Krytyczną formę zniszczenia stanowią rozwarstwienia obserwowane na powierzchni rozdziału poszczególnych warstw kompozytu o odmiennej orientacji katowej oraz rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla laminatów FML.

Autor i współpracownicy badali również laminaty metalowo-włókniste z warstwami aluminium 2024-T3 oraz kompozytami z włóknami szklanymi i węglowymi dla układu 2/1 oraz 3/2 przy energiach uderzenia 10 J i 25 J [19]. Stwierdzono, że FML charakteryzują się wyższą odpornością na obciążenia dynamiczne w porównaniu do klasycznych laminatów. Odnotowano również wyższą odporność FML z kompozytem wzmacnianym włóknami szklanymi niż włóknami węglowymi. Istotną rolę w odporności na obciążenia dynamiczne odgrywa ochronna funkcja warstw metalowych.

Niezwyczajnie istotny problem w FML stanowi kwestia prawidłowej identyfikacji obszaru zniszczenia [32–34, 48, 245, 308–310]. Na podstawie dotychczas prowadzonych badań stwierdzono, że najkorzystniejszą metodą badawczą dla GLARE są metody ultradźwiękowe. Specyfika badań nieniszczących laminatów metalowo-włóknistych wynika z ich hybrydowej budowy. W literaturze podkreślany jest problem trudności w oszacowaniu obszaru zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych przy zastosowaniu technik ultradźwiękowych [33, 48, 308, 311, 312]. Spowodowane jest to odkształceniem plastycznym laminatów i zniekształceniem obrazu map skanowania oraz różnicami w impedancji akustycznej komponentów (metal i kompozyt) [13, 33, 309]. Prowadzone badania przez autora i współpracowników w zakresie badań zniszczenia FML poddanych obciążeniom dynamicznym wskazują, że nieniszczące techniki ultradźwiękowe pozwalają na oszacowanie obszaru zniszczenia, jakkolwiek mogą być obarczone błędem spowodowanym głównie poprzez odkształcenie plastyczne warstw metalu [23,

33]. Jedną z najbardziej rozwojowych nieniszczących metod badań w stosunku do laminatów metalowo-włóknistych może okazać się ultradźwiękowa wieloprzetwornikowa technika przejścia (TTPA) w immersji wodnej, która zapewnia precyzyjne, ilościowe pomiary obszaru zniszczenia. Metoda TTPA jest aktualnie intensywnie rozwijana w Katedrze Inżynierii Materiałowej Politechniki Lubelskiej, gdzie zostało zaprojektowane i wytworzone własne oryginalne, w pełni zautomatyzowane prototypowe stanowisko do tej metody.

Do oszacowania obszaru zniszczenia w FML niektórzy autorzy stosują usuwanie warstw metalowych poprzez chemiczne trawienie [245, 268]. Pozwala to jednak na oszacowanie obszaru zniszczenia jedynie w kompozycie włóknistym i brak możliwości oceny charakteru zniszczenia na niezwykle istotnej dla laminatów metalowo-włóknistych powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

Ważną kwestią dla FML, ze względu na ich złożoną budowę jest opracowanie jednoznacznych kryteriów oceny odporności na obciążenia dynamiczne. Na podstawie analizy stanu wiedzy można stwierdzić, że najczęściej stosowane są metody porównawcze badanych materiałów przy zastosowaniu różnych kryteriów odporności i różnego stopnia zniszczenia laminatu. Do oceny odporności na obciążenia dynamiczne najczęściej stosuje się wartości sił maksymalnych, wartość energii inicjacji pierwszego pęknięcia dolnej warstwy laminatu i jego szerokość, wartość trwałego odkształcenia laminatu oraz ocenę pola powierzchni zniszczenia [47, 57, 228, 270, 274, 311, 313–315].

6. Uzasadnienie podjęcia tematu badań

Niezwykle dynamiczny postęp techniczny w obszarze nowoczesnych materiałów i technologii materiałowych powoduje, wzmożone zainteresowanie środowisk naukowych i inżynierskich materiałami kompozytowymi. Związane jest to z możliwością znacznej modyfikacji charakterystyk fizykochemicznych i mechanicznych kompozytów w porównaniu do materiałów monolitycznych, poprzez odpowiedni dobór poszczególnych tworzących je komponentów. Zaawansowane procesy wytwarzania, możliwość kreowania i modyfikacji właściwości, złożoność zjawisk towarzyszących tworzeniu materiałów kompozytowych oraz złożoność niezwykle istotnych mechanizmów zniszczenia powodują, że są podejmowane i prowadzone bardzo szerokie badania naukowe w zakresie tych materiałów. Interesujące właściwości, zarówno fizyko-chemiczne jak i mechaniczne, determinują zastosowania kompozytów, szczególnie w zaawansowanych rozwiązaniach konstrukcyjnych środków transportu, do których należy przemysł lotniczy.

Aktualnie w zakresie materiałów i technologii materiałowych poszukuje się rozwiązań z grupy materiałów złożonych – hybrydowych o cechach często nieosiągalnych lub znacznie przewyższających dotychczasowe znane materiały monolityczne. Wynika to z ograniczeń w uzyskaniu oczekiwanych właściwości materiałów poprzez aktualnie stosowane procesy m.in. modyfikację składu chemicznego, modyfikację warstwy wierzchniej, obróbkę cieplną i cieplno-chemiczną, nowoczesną obróbkę plastyczną czy zastosowanie różnorodnych powłok. Ponadto w wielu przypadkach koszty takich procesów są nieuzasadnione ekonomicznie. Zarówno materiały kompozytowe o osnowie polimerowej wzmocnione włóknami ciągłymi jak i stopy metali posiadają szereg zalet determinujących ich zastosowanie w różnorodnych warunkach eksploatacyjnych, ale również szereg istotnych, ograniczających je wad. Naturalnym wydaje się więc, podjęcie prac badawczych w zakresie wytworzenia materiału złożonego, w którym zostaną połączone korzystne charakterystyki zarówno materiału metalowego jak i kompozytu. Do tej grupy materiałów należą między innymi laminaty metalowo-włókniste przedstawione w części analizy literatury, będące również przedmiotem prac badawczych w niniejszej pracy.

Możliwość zastosowania różnorodnych stopów metali oraz kompozytów włóknistych pozwala na kreowanie laminatów metalowo-włóknistych o pożądanym charakterystykach, wykorzystujących właściwości poszczególnych tworzących go komponentów. Jednakże, możliwość kreowania różnorodnych kombinacji materiałowych powoduje, że analiza zachowania tego typu materiałów pod wpływem warunków środowiskowych i warunków obciążenia, a także form i mechanizmów zniszczenia są niezwykle skomplikowane i trudne do systematycznego opisu. Większość dostępnych danych literaturowych w zakresie laminatów metalowo-włóknistych dotyczy głównie ich korzystnych właściwości, w szczególności mechanicznych, co może wynikać zdaniem autora z „novum materiałowego”, jakie stanowią laminaty FML. W literaturze brak jest badań odzwierciedlających aspekt analizy i zniszczenia powierzchni rozdziału metal-kompozyt, co może mieć istotny wpływ na możliwości aplikacyjne tych materiałów.

W procesie kreowania materiału złożonego, typu laminat metalowo-włóknisty, do najbardziej istotnych kwestii, obok charakterystyk poszczególnych komponentów tworzących dany laminat, należą technika wytwarzania oraz przygotowanie powierzchni metalu. Przedstawiona analiza stanu wiedzy wskazuje, że od wielu dekad prowadzone są prace badawcze związane z łączeniem metali, kompozytów oraz układu metal-kompozyt dla uzyskania połączenia o wysokiej wytrzymałości i trwałości. Pomimo znajomości i stosowania różnorodnych, nowoczesnych metod i procedur przygotowania powierzchni metali problem uzyskania odpowiedniej adhezji jest nadal obszarem intensywnych badań naukowych i prac rozwojowych. W szczególności w laminatach metalowo-włóknistych najistotniejszą kwestię stanowi powierzchnia rozdziału pomiędzy poszczególnymi komponentami stanowiącymi laminat, zwłaszcza powierzchnia rozdziału pomiędzy metalem a kompozytem. Dlatego też niezmiernie istotne stają się zagadnienia związane z odpowiednim kształtowaniem powierzchni metalu.

Obecnie w zakresie laminatów metalowo-włóknistych poszukuje się nowych rozwiązań materiałowych, w szczególności wykorzystania różnorodnych stopów metali oraz kompozytów polimerowych wzmacnianych włóknami. Zaliczyć do nich możemy laminaty, w których warstwy metalowe stanowią aluminium oraz tytan a międzywarstwy kompozytowe: kompozyt o osnowie polimerowej wzmacniany włóknami węglowymi. W niniejszej pracy właśnie te, nowej generacji, rozwojowe laminaty stanowią przedmiot badań. Laminaty te cechują się udoskonalonymi właściwościami m.in. wyższą wytrzymałością statyczną oraz zmęczeniową, wysoką sztywnością oraz niską gęstością, wysoką odpornością na obciążenia dynamiczne. oraz możliwością stosowania w podwyższonych temperaturach, zwłaszcza laminatów z warstwami tytanowymi.

Prace badawczo-rozwojowe prowadzone przez autora i zespół badawczy Katedry Inżynierii Materiałowej Politechniki Lubelskiej w zakresie kształtowania laminatów metalowo-włóknistych realizowane są w oparciu o badania własne oraz projekty badawcze finansowane przez NCBR, NCN oraz finansowane ze środków Uni Europejskiej. Zaliczyć można do nich między innymi wspomniany wcześniej projekt kluczowy „Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym” a także projekt Block Structures – Mechanical joining innovations to replace conventional fasteners in aerostructures w ramach programu INNOLOT I, realizowanego w latach 2013–2018, który koordynuje Politechnika Lubelska, a beneficjentem jest PZL Mielec. Należy zwrócić uwagę, że podjęcie niniejszej tematyki badawczej i prowadzone prace badawczo-rozwojowe przez autora w zakresie FML wynikały nie tylko z charakteru poznawczego, ale również podyktowane były zapotrzebowaniem i rozwojem przemysłu oraz potrzebami wzrostu innowacyjności w zakresie nowoczesnych materiałów i zaawansowanych technologii materiałowych. Potencjalnymi rozwiązaniami materiałowymi, jakimi są laminaty FML zainteresowane są głównie przedsiębiorstwa reprezentujące sektor przemysłu lotniczego takie jak PZL Mielec oraz PZL Świdnik. Odzwierciedlało się to w realizacji wspólnych koncepcji badań i możliwych potencjalnych zastosowaniach.

Innym istotnym aspektem w uzasadnieniu podjęcia badań w zakresie kształtowania struktury i właściwości laminatów metalowo-włóknistych jest możliwość wytwarzania przez autora tych laminatów z zastosowaniem technologii autoklawowej. Pozwala ona na kształtowanie FML na poziomie nie osiągalnym dla innych technik wytwarzania materiałów kompozytowych z możliwością wytwarzania laminatów o bardzo dobrej jakości, powtarzalnych, o bardzo dobrej integracji poszczególnych jego komponentów.

Na podstawie prowadzonych badań własnych oraz przeglądu stanu wiedzy w zakresie laminatów metalowo-włóknistych stwierdzono, że bardzo istotnym aspektem poznawczym, badawczym i praktycznym jest analiza procesów zniszczenia w obszarze powierzchni rozdziału metal-kompozyt, w szczególności mając na uwadze fakt, że powierzchnia rozdziału, i związane z nią przygotowanie powierzchni metalu pełni niezwykle ważną rolę w kształtowaniu właściwości laminatów. Poznanie form i mechanizmów zniszczenia w złożonym stanie obciążenia jest niezwykle trudne, ale bardzo istotne. Mogą one dostarczyć niezmiernie ważnych informacji na temat mechanizmów zniszczenia, przyczyn postawania uszkodzeń, ich wpływu na właściwości i możliwości dalszego użytkowania konstrukcji kompozytowej. Może to mieć również istotne znaczenie dla procesu projektowania, wytwarzania oraz eksploatacji elementów wykonanych z laminatów metalowo-włóknistych z uwzględnieniem aspektu trwałości i bezpieczeństwa konstrukcji.

7. Cel i program badań

W niniejszej pracy przedstawiono wybrane zagadnienia z zakresu laminatów metalowo-włóknistych, które zdaniem autora stanowią jedną z najbardziej istotnych kwestii w kształtowaniu tych materiałów, zapewniając uzyskanie ich wysokiej jakości i trwałości. Na podstawie przeprowadzonej oceny stanu wiedzy, wcześniejszych badań własnych oraz rozważań teoretycznych i praktycznych sformułowano cele oraz opracowano zakres prowadzonych analiz.

Celem badawczym pracy było przedstawienie zależności pomiędzy strukturą warstwy wierzchniej metalu a adhezją na powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych. Określono wpływ i rolę powierzchni międzyfazowej metal-kompozyt w procesie zniszczenia laminatów w złożonym stanie obciążenia – obciążenia dynamicznego z niską prędkością.

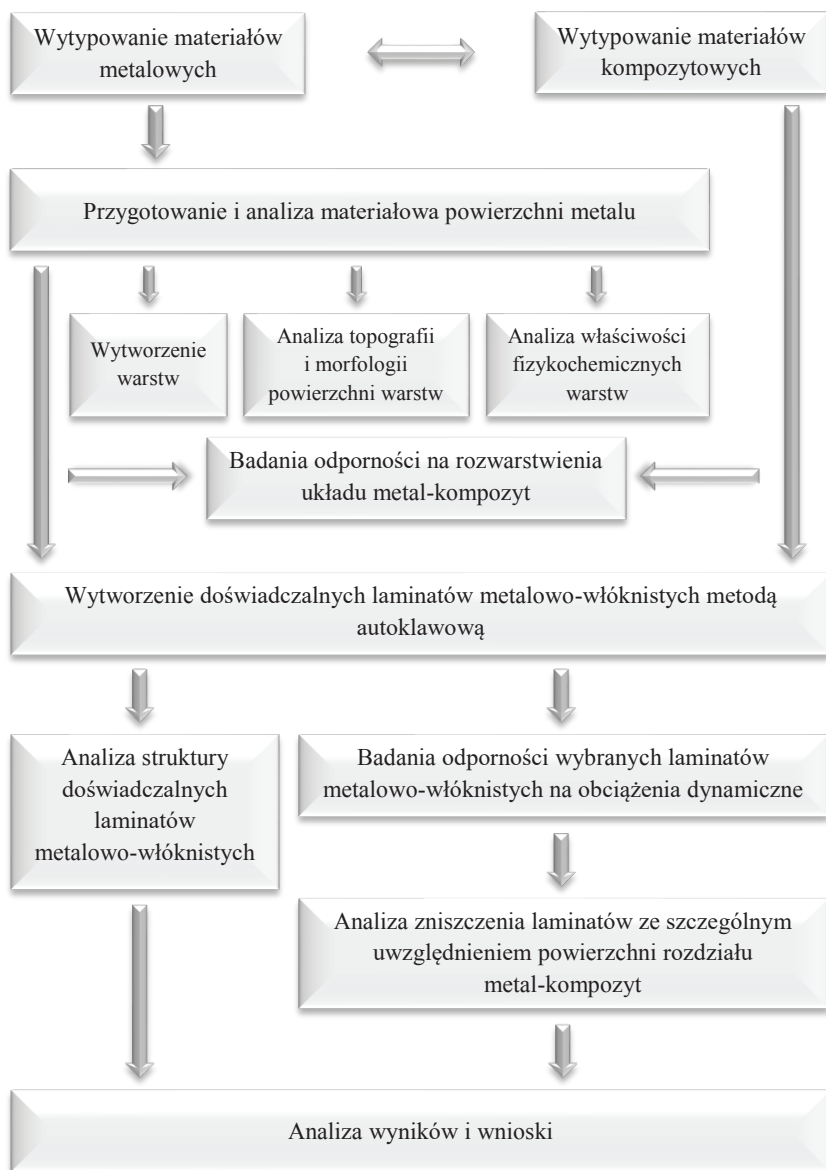
Cel poznawczy pracy wiąże się z identyfikacją morfologii warstw wierzchnich i charakteru ich oddziaływania z kompozytem włóknistym w zależności od sposobu modyfikacji powierzchni metalu w celu uzyskania odpowiedniego połączenia adhezyjnego na powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

Przedstawione cele stały się podstawą przeprowadzonych badań oraz wynikającego z nich systematycznego i kompleksowego opisu złożonego procesu zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych, co jest istotne w procesie projektowania, wytwarzania oraz użytkowania struktur wykonanych z tych laminatów

Dla osiągnięcia przedstawionych celów opracowano kompleksowy program badań (rys. 14), który opierał się na trzech zasadniczych etapach:

- wytypowanie komponentów doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych oraz przygotowanie powierzchni metalu z wyznaczaniem jej charakterystyk strukturalnych, geometrycznych i fizykochemicznych;
- wytworzenie laminatów metalowo-włóknistych oraz ocena ich struktury i wybranych właściwości ze szczególnym uwzględnieniem powierzchni rozdziału metal-kompozyt;
- analiza procesów zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych, w szczególności powierzchni rozdziału metal-kompozyt w wyniku oddziaływania obciążenia dynamicznego o niskiej prędkości.

Wytypowanie materiałów metalowych jako warstw w laminatach metalowo-włóknistych miało na celu wskazanie potencjalnych materiałów metalowych do wykorzystania w laminatach FML, w których szczególną uwagę zwrócono na ich mikrostrukturę, skład chemiczny oraz właściwości, a przede wszystkim na aktualne i potencjalne techniczne zastosowania. Zwrócono również uwagę na możliwości modyfikacji warstwy wierzchniej celem uzyskania trwałego połączenia w wyniku stosowanych aktualnie, a także nowych, możliwych procesów przygotowania powierzchni. Dlatego też w doświadczalnych laminatach metalowo-włóknistych warstwy metalowe stanowił stop aluminium oraz tytan.



Rys. 14. Ramowy program badań

Przeprowadzona analiza stanu wiedzy w zakresie badań związanych z materiałami kompozytowymi oraz wcześniejsze badania własne stały się podstawą założenia, że zastosowane będą warstwy kompozytowe o osnowie polimerowej (epoksydowej) wzmacniane włóknami węglowymi. Wynika to z możliwych do osiągnięcia określonych właściwości kompozytów włóknistych, a także technicznych możliwości ich wytworzenia.

Wybrane materiały kompozytowe wzmocnione włóknami węglowymi w połączeniu z wytypowanymi warstwami metalowymi w pełni umożliwiły osiągnięcie wybranych i założonych cech doświadczalnych laminatów.

Przeprowadzone dotychczas badania własne, będące w zbieżności z innymi publikowanymi danymi wykazały, że niezmiernie istotną kwestią jest odpowiednie przygotowanie powierzchni metalowych, które pozwala na otrzymanie połączenia o bardzo wysokiej wytrzymałości adhezyjnej na powierzchni rozdziału warstwa metalowa-warstwa kompozytowa. Na podstawie badań własnych, współpracy z PZL Świdnik, stanu wiedzy w zakresie otrzymania odpowiedniego połączenia i procesów przygotowania powierzchni aluminium i tytanu oraz technicznych możliwości stwierdzono, że najbardziej odpowiednim sposobem przygotowania powierzchni aluminium jest obróbka elektrochemiczna, natomiast tytanu chemiczna. Dla stopu aluminium przeprowadzono proces utleniania anodowego w kwasie chromowym oraz zastosowano również alternatywny sposób przygotowania powierzchni poprzez utlenianie anodowe w kwasie siarkowym. Proces ten został podyktowany zapotrzebowaniem na metody mające znacznie mniejszy szkodliwy wpływ na środowisko naturalne i organizm człowieka w porównaniu do procesów anodowania w kwasie chromowym.

Natomiast przygotowanie powierzchni czystego technicznie tytanu przeprowadzono stosując proces chemiczny – obróbkę fosforanowo-fluorkową. Przeprowadzone procesy przygotowania powierzchni metali pozwoliły na odpowiednią modyfikację warstwy wierzchniej i osiągnięcie odpowiednich właściwości adhezyjnych układu metal-kompozyt. Należy podkreślić fakt, że współpraca z partnerem przemysłowym PZL Świdnik w zakresie wytwarzania warstw na badanych powierzchniach metalowych miała istotne znaczenie w wytwarzaniu laminatów metalowo-włóknistych. Proces przygotowania powierzchni metali w warunkach przemysłowych pozwolił na osiągnięcie kontrolowanych warstw o najwyższej jakości i powtarzalności. Zaproponowane procesy są aktualnie najlepszymi dostępnymi (w Polsce) procesami przygotowania powierzchni dla wysokozawansowanych struktur lotniczych.

Założono również, że niezbędnym aspektem prowadzonych badań jest analiza morfologii i topografii powierzchni metalowych. Wyznaczenie charakterystycznych parametrów geometrycznych warstwy wierzchniej po przeprowadzonych procesach przygotowania powierzchni pozwoliło na określenie związków pomiędzy cechami powierzchni a możliwymi do osiągnięcia pożądanymi właściwościami adhezyjnymi w układzie metal-kompozyt.

Kolejnym etapem analizy powierzchni metalu było określenie wybranych właściwości fizykochemicznych powierzchni, w szczególności wyznaczenie zwilżalności oraz swobodnej energii powierzchniowej dla materiałów biorących udział w procesie wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych. Parametry te w znaczący sposób przyczyniają się do określenia właściwości adhezyjnych wybranej powierzchni.

Założono ponadto, że istotną kwestią jest określenie właściwości adhezyjnych doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych ze szczególnym uwzględnieniem

powierzchni rozdziału warstwa metalowa-warstwa kompozytowa w zależności od zastosowanej metody przygotowania powierzchni. Na podstawie wykonanych wstępnych badań własnych oraz analiz literaturowych przyjęto za właściwe przeprowadzenie badań odporności na rozwarstwienie w warunkach I i II sposobu pęknięcia.

Istotnym aspektem w kształtowaniu laminatów metalowo-włóknistych jest zastosowanie odpowiedniej metody wytwarzania. Proces technologiczny wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych oparty był na technice autoklawowej. Metoda ta należy aktualnie do najbardziej zaawansowanych technik kształtowania elementów kompozytowych i jest stosowana między innymi do wytwarzania struktur kompozytowych o „charakterze krytycznym”. Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych uznano, że metoda ta pozwala na pełną kontrolę istotnych parametrów utwardzania laminatów metalowo-włóknistych i otrzymanie trwałego połączenia poszczególnych komponentów.

Kolejny etap prowadzonych badań obejmował analizę mikrostrukturalną doświadczalnych laminatów ze szczególnym uwzględnieniem powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Istotnym etapem badań nad doświadczalnymi laminatami metalowo-włóknistymi była analiza procesów zniszczenia. Pozwoliła ona na opis charakterystycznych mechanizmów i form zniszczenia poszczególnych komponentów laminatów FML ze szczególnym uwzględnieniem powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Założono, że powierzchnia ta ma szczególnie istotne znaczenie w kształtowaniu właściwości laminatów, w tym ich jakości oraz wytrzymałości i trwałości połączenia metal-kompozyt. Program badań zakładał ocenę powierzchni rozdziału metal-kompozyt poprzez analizę procesu zniszczenia struktury laminatu poddanego obciążeniom o charakterze dynamicznym (ang. *impact*) w różnych zakresach energii uderzenia. Zaproponowany program badań pozwolił na analizę możliwości kształtowania struktury i właściwości laminatów metalowo-włóknistych ze szczególnym uwzględnieniem powierzchni rozdziału metal-kompozyt, technologii wytwarzania, charakterystyki warstwy wierzchniej oraz właściwości adhezyjnych układu metal-kompozyt. Przeprowadzone analizy materiałowe były podstawą kompleksowej oceny procesu zniszczenia, w tym określenia mechanizmów i form zniszczenia w złożonym stanie obciążenia.

8. Przedmiot i metodyka badań

Material

Przedmiot badań stanowiły laminaty metalowo-włókniste z naprzemiennie ułożonymi warstwami metalu oraz kompozytu o osnowie polimerowej wzmacnianego włóknami ciągłymi.

Warstwy metalowe

Jako warstwy metalowe zastosowano stop aluminium 2024 (AlCu4Mg1) po obróbce T3 (przesycanie, przeróbka plastyczna na zimno, starzenie naturalne) oraz czysty technicznie tytan cpTi (ASTM – grade 2). Grubość warstw metalu wynosiła 0,5 mm. Skład chemiczny oraz wybrane właściwości zastosowanych materiałów jako warstw metalowych w laminatach metalowo-włóknistych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Nominalny skład chemiczny i wybrane właściwości materiałów zastosowanych jako warstwy metalowe w badanych laminatach [8]

Stop aluminium 2024-T3									
Skład chemiczny % wag.									
Cr max	Zn max.	Si max.	Mg	Mn	Cu	Ti max.	Fe max.	Inne max.	Al
0,1	0,25	0,5	1,2–1,8	0,3–0,9	3,8–4,9	0,15	0,5	0,15	Reszta
Właściwości fizyczne i mechaniczne									
Gęstość [g/cm³]	Współczynnik rozszerzalności cieplnej, 250°C [10 ⁻⁶ K ⁻¹]			Przewodność cieplna [W/m K]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Granica plastyczności [MPa]	Moduł Younga [GPa]	Odkształcenie do zniszczenia [%]	
2,78	24,7			121	490	341	73,5	19	
Czysty technicznie tytan cpTi grade 2									
Skład chemiczny % wag.									
C max.	Fe max.			H max.	N max.	O max.	Inne max.	Ti	
0,08	0,3			0,015	0,03	0,25	0,4	Reszta	
Właściwości fizyczne i mechaniczne									
Gęstość [g/cm³]	Współczynnik rozszerzalności cieplnej, 250°C [10 ⁻⁶ K ⁻¹]			Przewodność cieplna [W/m K]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Granica plastyczności [MPa]	Moduł Younga [GPa]	Odkształcenie do zniszczenia [%]	
4,61	92			~18	503	276	105	28,3	

Warstwy kompozytowe

Warstwy kompozytowe stanowił kompozyt o osnowie termoutwardzalnej żywicy epoksydowej (tabela 4) wzmacniany wysokowytrzymałymi włóknami węglowymi typu AS7J 12K (Hexcel, USA).

Tabela 4. Wybrane właściwości osnowy materiału kompozytowego – termoutwardzalnej żywicy epoksydowej

Gęstość [g/cm ³]	Moduł Younga [GPa]	Współczynnik Poissona	Odkształcenie do zniszczenia [%]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Współczynnik rozszerzalności cieplnej [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	Temperatura zeszklenia [°C]
1,24	5,1	0,4	1,26	64	72	128

Kompozyt polimerowy wzmacniany włóknami stanowił system prepregowy (pre-impregnat) w formie jednokierunkowych taśm o szerokości 300 mm (HexPly, Hexcel, USA), gramaturze 206 g/m² i grubość pojedynczej warstwy 0,131 mm (po utwardzeniu). Włókna węglowe posiadały średnicę 7 μm a ich nominalny udział objętościowy w materiale kompozytowym wynosił około 60%. Grubość międzywarstwy kompozytovej w laminacie wynosiła 0,5 mm.

Wybrane właściwości wytrzymałościowe materiału kompozytowego wykorzystanego jako międzywarstwy w doświadczalnych laminatach metalowo-włóknistych na podstawie badań własnych przedstawiono w tabeli 5.

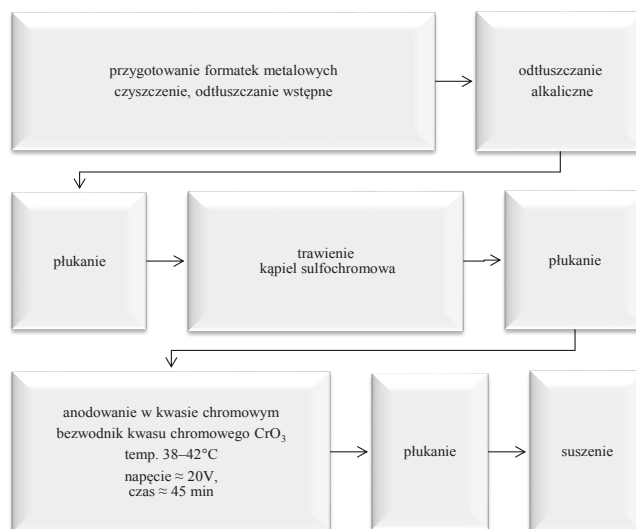
Tabela 5. Wybrane właściwości wytrzymałościowe kompozytu epoksydowo-węglowego wykorzystanego w badanych laminatach metalowo-włóknistych.

Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]		Moduł sprężystości [GPa]		Współczynnik Poissona		Wytrzymałość na ścinanie [MPa]	Moduł ścianania [GPa]
0°	90°	0°	90°	0°	90°	±45°	±45°
1867	26	130	6,36	0,32	0, 02	100	4,18

System prepregowy wykorzystany w badaniach charakteryzuje się wytrzymałą i ciągliwą termoutwardzalną żywicą epoksydową, jest samogasnący oraz wykazuje niski efekt egzotermiczny podczas utwardzania (wytwarzanie elementów o grubości powyżej 10 cm). System ten charakteryzuje się ponadto wysoką wytrzymałością zmęczeniową oraz dobrymi właściwościami w warunkach oddziaływania środowiska do temperatury 100°C (niska absorpcja wilgoci ~1,1%). Znajduje on zastosowanie na elementy statków powietrznych o charakterze krytycznym (*primary structers*) m.in. łopat śmigłowców.

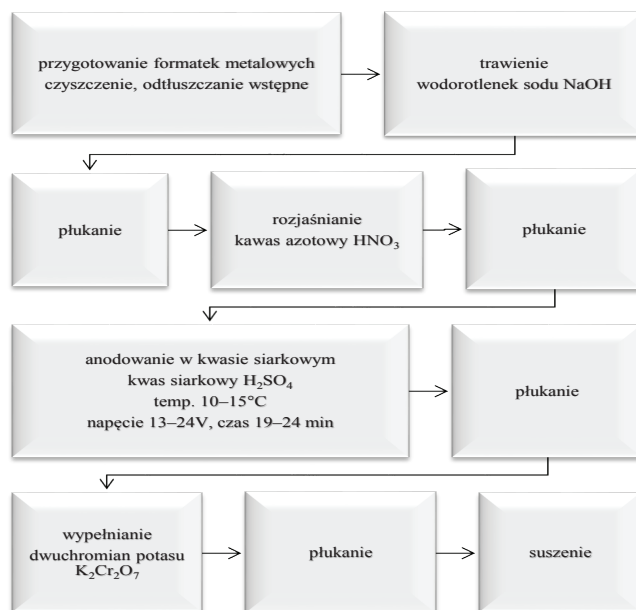
Przygotowanie powierzchni metalu

Przygotowanie powierzchni stopu aluminium oraz tytanu do wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych obejmowało kolejno metody elektrochemiczne (anodowanie) oraz procesy chemiczne (obróbka fosforanowo-fluorkowa). Pierwszy typ przygotowania powierzchni stopu aluminium 2024-T3 stanowił proces anodowania w kwasie chromowym. Schemat procesu przedstawiono na rysunku 15.



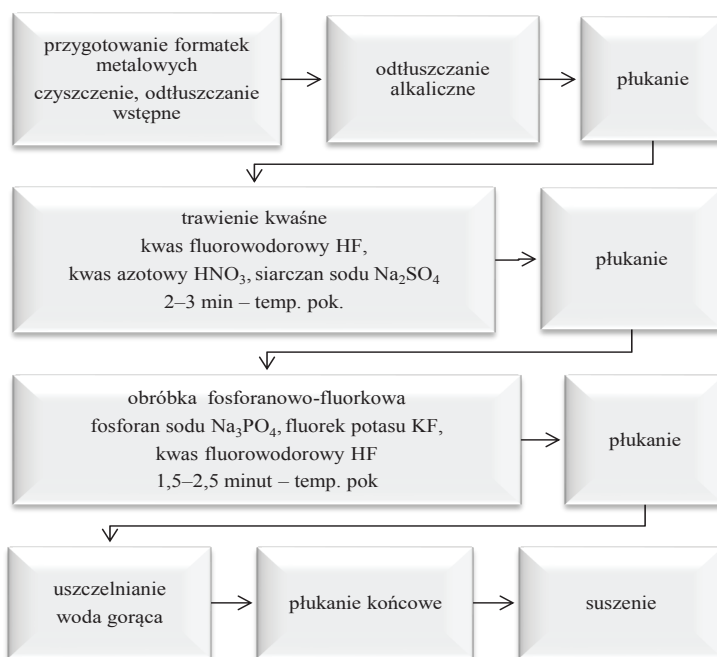
Rys. 15. Schemat procesu anodowania stopu aluminium 2024-T3 w kwasie chromowym

Ponadto, jako alternatywę obróbki powierzchni stopu aluminium 2024-T3 zastosowano proces anodowania w kwasie siarkowym. Schemat przebiegu poszczególnych etapów procesu przygotowania powierzchni stopu aluminium 2024-T3 poprzez wytworzenie warstw tlenkowych w wyniku procesu anodowania w kwasie siarkowym przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 16. Schemat procesu anodowania stopu aluminium 2024-T3 w kwasie siarkowym

W przypadku czystego technicznie tytanu jako przygotowanie powierzchni zastosowano proces chemiczny – obróbkę fosforanowo-fluorkową. Na rysunku 17 przedstawiono poszczególne etapy procesu przygotowania powierzchni tytanu cpTi.



Rys. 17. Schemat procesu obróbki fosforanowo-fluorkowej dla cpTi

Cykl utwardzania wynosił 30 minut w temperaturze 24°C, następnie proces powtórzono w temperaturze 121°C ±5°C przez 60 minut. Proces ten wykonano do 8 godzin po przeprowadzeniu przygotowania powierzchni poprzez anodowanie i obróbkę fosforanowo-fluorkową.

Po przeprowadzeniu procesów anodowania w kwasie chromowym i kwasie siarkowym oraz obróbki fosforanowo-fluorkowej wykonano kolejny etap przygotowania powierzchni, który polegał na nałożeniu metodą natryskową, zgodnie z odpowiednimi procedurami, cienkiej warstwy primeru (gruntokleju) na bazie żywic polimerowych zawierających inhibitor korozji z następnym utwardzaniem. Rodzaj zastosowanego środka typu primer dobrano w zależności od rodzaju materiału metalowego. Dla stopu aluminium 2024-T3 zastosowano primer typu EC-3924B (3M™ Scotch-Weld™, 3M, USA). Natomiast dla tytanu cpTi zastosowano primer typu EC-3960 (3M™ Scotch-Weld™, 3M, USA). Przybliżony skład chemiczny zastosowanych primerów, zgodnie z danymi producenta, przedstawiono w tabeli 6.

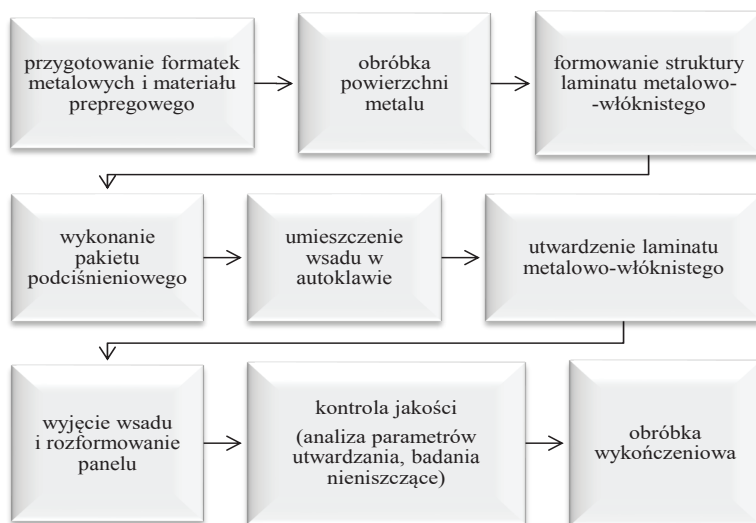
Tabela 6. Skład chemiczny zastosowanych primerów EC 3924B i EC-3960

Primer	EC 3924B	EC-3960
	stężenie % wag.	
Keton metyloowo-etylowy (Butanon)	15–40	40–60
Alkohol di acetonowy	15–40	10–30
Tetrahydrofuran	10–30	10–30
Żywica epoksydowa	1–5	2–10
1-Metoksyproman-2-ol	1–5	1–5
Woda	1–5	1–5
Alkohol metylowy	<0,3	0,1–1
Chromian (VI) strontu	0, 1–1	0,1–1
3-(Trimethoxysilyl)Propyl Glycidyl Ether	0, 1–1	–
Eter glicydowy polimeru fenolowo-formaldehydowego	0, 1–1	1–5
Żywica fenolowo-formaldehydowa	<0,4	0,1–1
Formaldehyd	–	<0, 1
Chromian baru	–	<0, 1
Aceton	–	<1

Wytwarzanie laminatów metalowo-włóknistych

Proces wytwarzania doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych przeprowadzono na podstawie autorskiej metodyki w oparciu o analizę danych literaturowych, współpracę z przemysłem oraz przeprowadzone badania własne. Laminaty wytworzono metodą autoklawową w Laboratorium Wytwarzania Struktur Kompozytowych Katedry Inżynierii Materiałowej Politechniki Lubelskiej. Technologia kształtowania laminatów FML, obejmująca określone metody oraz procedury postępowania należy do najbardziej zaawansowanych i innowacyjnych technik wytwarzania materiałów kompozytowych, opartych głównie o „know how”. Metoda autoklawowa wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych zapewnia osiągnięcie wysokiej jakości struktur kompozytowych, które są nieosiągalne innymi metodami wytwarzania. Dodatkowo do zalet techniki kształtowania laminatów FML w autoklawie można zaliczyć możliwość osiągnięcia bardzo dobrej integracji poszczególnych komponentów – metalu oraz kompozytu. W procesie autoklawowym uzyskano adhezyjne połączenie warstw metalowych z kompozytowymi oraz utwardzenie prepregu. Technologia wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych składała się etapów (rys. 18), do których należą:

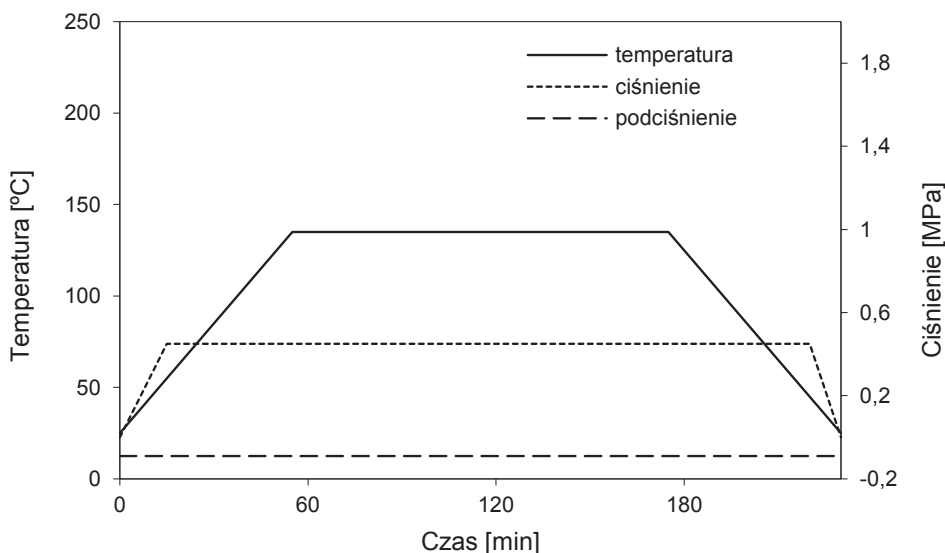
- przygotowanie powierzchni metalu;
- przygotowanie materiału kompozytowego z formowaniem struktury laminatu metalowo-włóknistego;
- proces konsolidacji laminatu z utwardzeniem polimeru;
- procesy końcowe (kontrola jakości, obróbka wykończeniowa).



Rys. 18. Ogólny schemat procesu wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych

Formowanie struktury laminatów metalowo-włóknistych obejmowało naprzemienne ułożenie warstw metalowych oraz określonej ilości warstw kompozytu (prepregu) o założonym ukierunkowaniu włókien wzmacniających. Warstwy metalu i prepregu były układane z zachowaniem symetrii środkowej układu oraz zasady, że zewnętrzne warstwy są metalowe. Następnie wykonano pakiet podciśnieniowy zgodnie ze standardową procedurą stosowaną w metodzie autoklawowej. Pakiet podciśnieniowy pozwala w istotny sposób wykorzystać zalety metody autoklawowej oraz przyczynia się do pełnej integracji poszczególnych komponentów laminatu metalowo-włóknistego. Układ poszczególnych składowych pakietu podciśnieniowego pozwala na usunięcie niepożądanych składników, głównie powietrza i lotnych produktów reakcji chemicznych oraz pozwala na usunięcie ewentualnego nadmiaru osnowy – żywicy polimerowej. Powyższe etapy tj. przygotowanie materiału prepregowego, formowanie struktury laminatu oraz przygotowanie pakietu podciśnieniowego realizowane były w pomieszczeniu czystym (*clean room*) z zachowaniem właściwej czystości, wilgotności oraz temperatury.

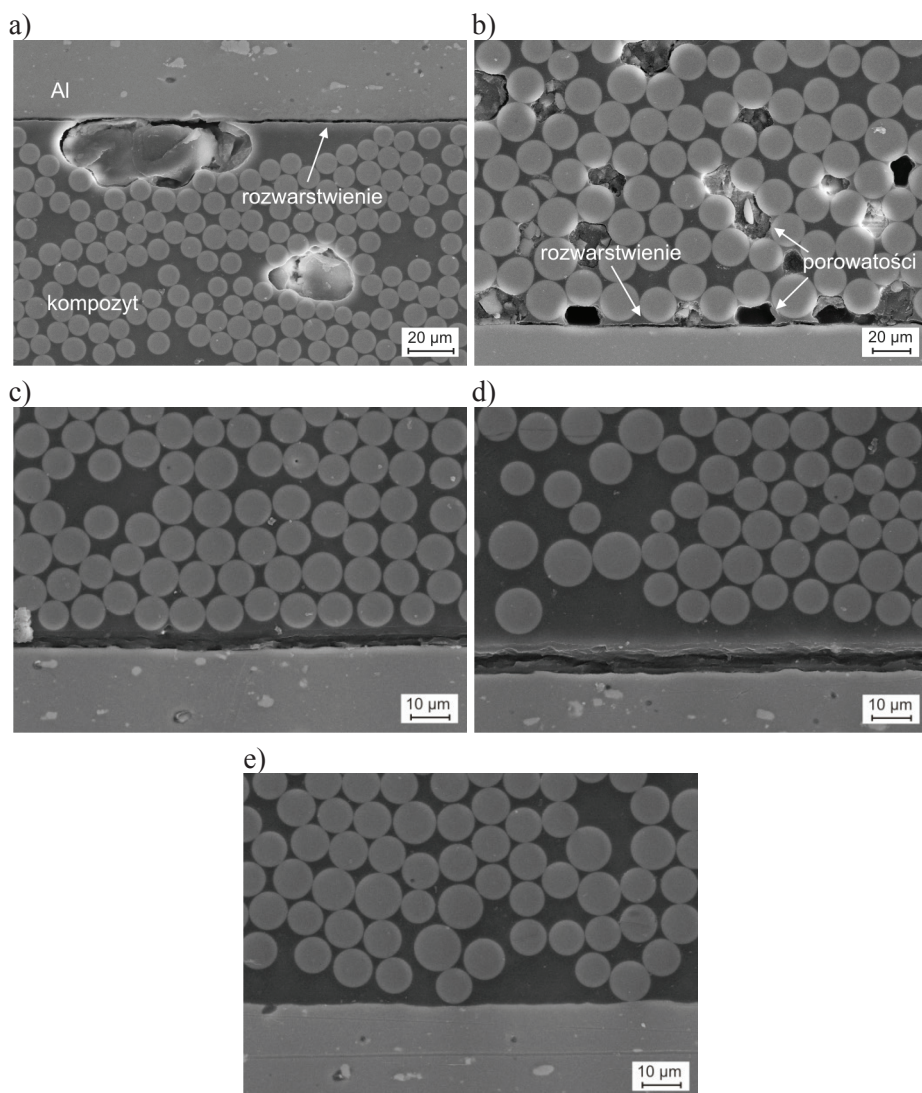
Proces utwardzania laminatów metalowo-włóknistych w autoklawie przeprowadzono jako proces jednostopniowy (niski efekt egzotermiczny żywicy epoksydowej) według procedury stosowanej do wytwarzania elementów z materiałów typu prepreg z uwzględnieniem obecności warstw metalowych. Proces utwardzania składał się z trzech etapów i realizowany był przez wzrost temperatury w warunkach regulowanego ciśnienia, wygrzewanie izotermiczne w czasie wymaganym do zajścia procesu utwardzania, następnie ochłodzenia. Parametry procesu (podciśnienie, nadciśnienie, temperaturę, czas) ustalono indywidualnie dla konkretnego laminatu. Poniżej przedstawiono schemat przebiegu procesu utwardzania dla doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych (rys. 19).



Rys. 19. Schemat przebiegu procesu utwardzania w autoklawie doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych

Pierwszy etap procesu utwardzania obejmował obniżenie ciśnienia do uzyskania podciśnienia rzędu $-0,08$ MPa (w pakiecie podciśnieniowym), wzrost ciśnienia „roboczego” w autoklawie do około $0,45$ MPa oraz podwyższanie temperatury do 135°C z gradientem nagrzewania $1\text{--}2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Drugi etap to wygrzewanie laminatu w zastosowanej temperaturze 135°C przez czas około 2 h. Etap końcowy procesu utwardzania stanowiło obniżanie temperatury do około 40°C z gradientem chłodzenia $1\text{--}2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ oraz obniżanie ciśnienia do poziomu normalnego. Kluczowymi parametrami w procesie utwardzania w aspekcie wytwarzania laminatów metalowo-włóknistych było ciśnienie „robocze” oraz gradient nagrzewania i chłodzenia. W procesie wytwarzania doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych będących przedmiotem badań zastosowano najmniejsze możliwe gradienty nagrzewania i chłodzenia nieprzekraczające $1\text{--}2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, w celu zminimalizowania oddziaływania ewentualnych naprężeń cieplnych na wytworzony element.

Ciśnienie działające na powierzchnię laminatu stanowiło czynnik wpływający na otrzymanie trwałego połączenia, w szczególności w układzie metal-kompozyt, oraz sprzyjało otrzymaniu jednorodnej struktury kompozytu włóknistego. W procesie kształtowania laminatów metalowo-włóknistych przy doborze parametrów wytwarzania przeprowadzono badania oddziaływania ciśnienia w zakresie $0\text{--}0,45$ MPa na otrzymanie odpowiedniego połączenia i jednorodnej struktury FML. Poniżej przedstawiono charakterystyczną strukturę laminatów metalowo-włóknistych otrzymaną dla różnego zakresu ciśnień (rys. 20).



Rys. 20. Mikrostruktura laminatów metalowo-włóknistych po oddziaływaniu ciśnienia w zakresie: (a) 0 MPa, (b) 0,1 MPa, (c) 0,2 MPa, (d) 0,3 MPa, (e) 0,45 MPa

Analizując przedstawione mikrostruktury laminatów metalowo-włóknistych można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zastosowanego ciśnienia wzrasta jednorodność struktury laminatów. W przypadku niskich wartości ciśnienia 0–0,1 MPa widoczne są liczne porowatości w strukturze kompozytu włóknistego oraz znaczne rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt (rys. 20a, b). Wzrost ciśnienia do wartości 0,2–0,3 MPa spowodował zmniejszenie porowatości, obecne były jedynie nieliczne rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt (rys. 20c, d). Przy zastosowa-

nym ciśnieniu 0,45 MPa nie obserwowano w strukturze laminatów porowatości i rozwarstwień (rys. 20e).

Przy wytwarzaniu laminatów FML istotne było również zastosowanie odpowiedniego podciśnienia w pakiecie podciśnieniowym. W przypadku klasycznych laminatów ewentualny nadmiar osnowy (żywicy epoksydowej), powietrze oraz produkty lotne reakcji zostają odprowadzone z całej objętości wytwarzanego elementu. Natomiast w przypadku laminatów metalowo-włóknistych może być to jedynie zrealizowane poprzez powierzchnię boczną (krawędzie).

Dla laminatów metalowo-włóknistych zbyt niskie podciśnienie w pakiecie podciśnieniowym oraz ciśnienie zewnętrzne może prowadzić do otrzymania struktury o niskiej wytrzymałości połączenia metal-kompozyt, z rozwarstwieniami i obecnością porowatości. Natomiast zastosowanie zbyt wysokiego ciśnienia i podciśnienia może spowodować nadmierne usunięcie osnowy z międzywarstw kompozytowych prowadząc do jej nierównomiernego rozłożenia w objętości materiału (w strefie przy krawędziach wytwarzanego elementu w porównaniu do jego części środkowej), co może spowodować nadmierną kruchość kompozytu. W niniejszej pracy dla badanych laminatów metalowo-włóknistych wartość podciśnienia w pakiecie podciśnieniowym ustalono na poziomie – 0,08 MPa przez cały czas trwania procesu utwardzania.

Analiza struktury i zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych

Charakterystykę cech mikrostruktury wytworzonych, doświadczalnych laminatów, morfologię powierzchni, badania fraktograficzne oraz analizę powierzchni rozdziału poszczególnych komponentów przeprowadzono z zastosowaniem elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM). W badaniach użyto elektronowy mikroskop skaningowy Nova NanoSem 450 (FEI) z możliwością analizy preparatów w zakresie wysokiej i niskiej próżni (detektor GAD) wyposażonego w systemy analityczne EDS i EDSD (EDAX). W analizie struktury warstw tlenkowych wykorzystano metodę przygotowania próbek opartą o proces trawienia jonowego (przekroje poprzeczne) oraz obserwację przełomów po próbach uderzeniowych w środowisku ciekłego azotu. W zależności od wymagań próbki poddawano również procesowi naparowywania warstwą złota lub platyny. Materiały do badań przygotowywano zgodnie ze standardami przyjętymi w inżynierii materiałowej.

Badania topografii powierzchni

Badania topografii powierzchni pozwalające na wykazanie zróżnicowania struktury geometrycznej, z wyznaczaniem parametrów stereometrycznych charakteryzujących warstwy tlenkowe, wykonano przy użyciu profilometru optycznego Contour GT-K1 (Veeco). Zastosowano odcinek pomiarowy $L_c = 2$ mm. Wyznaczono następujące parametry stereometryczne:

- średnia arytmetyczna rzędnych profilu (R_a),
- średnia kwadratowa rzędnych profilu (R_q),
- wysokość najwyższego wzniesienia profilu (R_p),

- głębokość najniższego wgłębienia profilu (R_v),
- całkowita wysokość profilu ($R_t = R_p + R_v$),
- największa wysokość profilu (R_z).

Ponadto badania topograficzne powierzchni w mikro i nanoskali przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych firmy Veeco model Multi Mode Nanoscope IIIA.

Badania właściwości fizykochemicznych powierzchni metali

Badania właściwości fizykochemicznych warstwy wierzchniej metali przeprowadzono w oparciu o badania zwilżalności poprzez pomiar kąta zwilżania oraz wyznaczenie wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP).

Ocenę kąta zwilżania wykonano metodą bezpośredniego pomiaru w układzie kropla cieczy-badana powierzchnia. Ciecz pomiarową stanowił primer typu EC-3924B (3M™ Scotch-Weld™, 3M, USA) oraz termoutwardzalna żywica epoksydowa LY564 z utwardzaczem HY2954 (system Huntsman). Zastosowana żywica dedykowana jest do kompozytów lotniczych, a jej właściwości odpowiadają żywicy stosowanej jako osnowa w systemie prepregowym będącym przedmiotem badań.

Do określenia swobodnej energii powierzchniowej zastosowano metodę Owensa-Wendta. Wartość SEP obliczono na podstawie pomiarów kąta zwilżania badanych powierzchni cieczami pomiarowymi o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej oraz ich składowych polarnej i dyspersyjnej. Jako ciecze pomiarowe wykorzystano wodę destylowaną oraz diiodometan. Swobodna energia powierzchniowa (γ_s) stanowiła sumę składowej dyspersyjnej (γ_s^d) oraz polarnej (γ_s^p). Badania zwilżalności przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora kąta zwilżania PGX wraz z oprogramowaniem do komputerowej analizy obrazu.

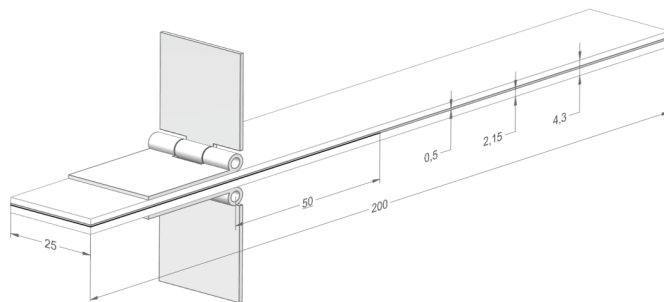
Szczegółową metodykę pomiarów swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych oraz charakterystykę stosowanych cieczy pomiarowych przedstawiono w pracach [161, 166].

Badania właściwości adhezyjnych połączenia metal-kompozyt

Badania właściwości adhezyjnych powierzchni rozdziału metal-kompozyt przeprowadzono z wyznaczeniem odporności na pękanie międzywarstwowe. Badania przeprowadzono w warunkach pierwszego (mode I) i drugiego (mode II) sposobu pękania. Do wyznaczenia odporności na pękanie międzywarstwowe wykorzystano *Enhanced Beam Theory* [15, 316].

Odporność laminatów na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pękania

Dla wyznaczenia odporności laminatów na rozwarstwienie powierzchni rozdziału metal-kompozyt w warunkach I sposobu pękania (G_I) przeprowadzono próby rozciągania próbek belkowych (DCB). Badania przeprowadzono w oparciu o procedurę zawartą w normie ASTM D5528. Geometrię próbki do testu DCB przedstawiono na rysunku 21.



Rys. 21. Schemat geometryczny próbki do wyznaczenia odporności na rozwarstwienie w I sposobie pęknięcia (wartości podane na rysunku [mm])

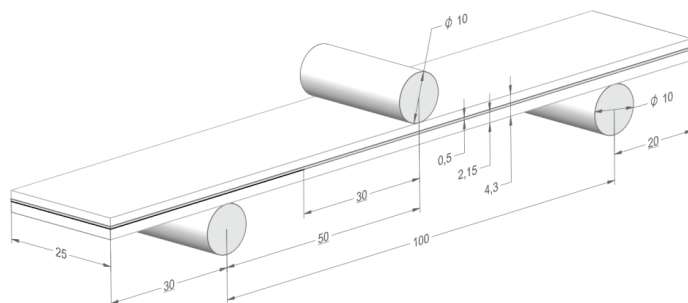
Wartość współczynnika uwalniania energii w warunkach I sposobu pęknięcia G_I wyznaczono z równania:

$$G_I = \frac{1}{2B} \left[\frac{1}{f_{uN}} \frac{(f_{uN}\rho_\varphi - f_{\varphi N}\rho_u)^2}{f_{uN}f_{\varphi M} - f_{uM}f_{\varphi N}} + \frac{\rho_w^2}{f_{wQ}} \right] \quad (9)$$

gdzie: B – szerokość próbki (laminatu); ρ_w – prędkość przemieszczenia otwierającego wierzchołek pęknięcia; ρ_φ – prędkość względnego obrotu wierzchołka pęknięcia; ρ_u – prędkość przemieszczenia przesuwanego wierzchołek pęknięcia; f_{uN} , f_{uM} , $f_{\varphi N}$, f_{wQ} , $f_{\varphi M}$ – współczynniki sztywności podbelk względem odpowiednich stanów obciążenia i kierunków przemieszczeń (N – siła normalna; Q – siła ścinająca; M – moment gnący; u – przemieszczenie otwierające wierzchołek pęknięcia; w – przemieszczenie przesuwanego wierzchołek pęknięcia; φ – obrót przekroju poprzecznego belki na wierzchołku pęknięcia).

Odporność laminatów na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pęknięcia

Dla wyznaczania odporności laminatów na rozwarstwienie powierzchni rozdziału metal-kompozyt w II sposobie pęknięcia (G_{II}) przeprowadzono próbę trójpunktowego zginania (ENF). Badania zostały przeprowadzone w oparciu o procedurę zawartą w normie ASTM D7905. Geometrię próbki do testu ENF przedstawiono na rysunku 22.



Rys. 22. Schemat geometryczny próbki do wyznaczenia odporności na rozwarstwienie w II sposobie pęknięcia (wartości podane na rysunku [mm])

Wartość współczynnika uwalniania energii w warunkach II sposobu pękania G_{II} wyznaczono z równania:

$$G_{II} = \frac{1}{2B} \frac{\rho_u^2}{f_{uN}} \quad (10)$$

gdzie: B – szerokość próbki (laminatu); ρ_u – prędkość przemieszczenia przesuwanego wierzchołek pęknięcia; f_{uN} – współczynnik sztywności podbelek względem odpowiednich stanów obciążenia i kierunków przemieszczeń (N – siła normalna; u – przemieszczenie otwierające wierzchołek pęknięcia).

Badania odporności laminatów na rozwarstwienie w warunkach I i II sposobu pękania (G_I , G_{II}) wyznaczono dla powierzchni rozdziału metal-kompozyt o ukierunkowaniu kątowym włókien wzmacniających [0], wzdłuż dłuższej krawędzi próbki, który był zgodny z kierunkiem walcowania blachy. Rozwarstwienie inicjujące zaimplementowano pomiędzy warstwą metalu a warstwą kompozytu włóknistego. Długość rozwarstwienia wynosiła $a_0 = 50$ mm, a grubość zastosowanej warstwy teflonowej wynosiła 0,02 mm. Badania prowadzono z użyciem maszyny wytrzymałościowej ElectroPuls E3000 (Instron, UK) z prędkością przesuwu trawersy 2 mm/min.

Na reprezentatywnych próbkach przeprowadzono analizę zniszczenia z zastosowaniem SEM. Obserwacje prowadzono w obszarze zniszczenia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt z uwzględnieniem głównie powierzchni metalu.

Szczegółowe informacje w zakresie wyznaczenia odporności na rozwarstwienia laminatów w warunkach I i II sposobu pękania przedstawione zostały w pozycjach literaturowych własnych [15] oraz [138, 316–321].

Badania powierzchni rozdziału w testach obciążeń dynamicznych (*impact*)

Badania powierzchni rozdziału poszczególnych komponentów w laminatach metalowo-włóknistych, szczególnie powierzchni rozdziału metal-kompozyt realizowano poprzez analizę zniszczenia struktury laminatów poddanych obciążeniom o charakterze dynamicznym z niską prędkością (*low-velocity impact*, <10 m/s). Pozwoliło to na ocenę charakteru zniszczenia oraz jego mechanizmów w złożonym stanie obciążenia.

Laminaty metalowo-włókniste wytworzono w konfiguracji 2/1 z ułożeniem międzywarstw kompozytu włóknistego [0/90]. Grubość zastosowanych warstw metalowych wynosiła 0,5 mm, a poszczególnych warstw kompozytowych 0,25 mm. Wielkość próbek wynosiła 150 x 100 mm.

W oparciu o przeprowadzone badania własne [47, 48] oraz dane literaturowe [226, 227] założono, że konfiguracja kątowa warstw kompozytowych [0/90] jest odpowiednia dla opracowania charakterystyki i opisu mechanizmów zniszczenia oraz analizy powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym.

Badania reakcji na obciążenia dynamiczne przeprowadzono zgodnie z normą ASTM D7136 wykorzystując młot spadowy (Instron Dynatup 9340) oraz stosując półsferyczny wgłębnik stalowy o średnicy 12,7 mm (0,5"). Badania realizowano dla poziomów energii 2,5 J, 5 J, 10 J, 15 J, 20 J i w zakresie prędkości od 1,58 m/s do 3,16 m/s.

Badania nieniszczące mające na celu identyfikację i wyznaczenie obszaru zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych przeprowadzono z zastosowaniem ultradźwiękowej wieloprzetwornikowej techniki przejścia (TTPA) i obrazowaniem typu C-scan przy użyciu defektoskopu OmniScan MXII (Olympus, Japan). Częstotliwość głowic ultradźwiękowych dobrano na poziomie 5 MHz. Badania wykonano na zautomatyzowanym stanowisku badawczym w imersji wodnej. System badawczy zaprojektowany i wykonany przez autora i P. Jakubczaka jest unikalny w zakresie badań nieniszczących laminatów hybrydowych techniką wieloprzetwornikową. Do analizy obszarów zniszczenia wykorzystano metodę komputerowej analizy obrazu z oprogramowaniem TomoView Analysis (Olympus).

Ocenę charakteru zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym przeprowadzono za pomocą obserwacji makroskopowych (ocena wizualna) oraz mikroskopowych.

Charakterystykę zniszczenia powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach poddanych obciążeniom dynamicznym opracowano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego na odpowiednio przygotowanych przekrojach poprzecznych laminatów, dokładnie w płaszczyźnie środkowej oddziaływania wgłębnika. Ponadto wykonano obserwację morfologii powierzchni warstw metalowych (na powierzchni rozdziału metal-kompozyt) w strefie zniszczenia i oddziaływania wgłębnika.

9. Topografia powierzchni

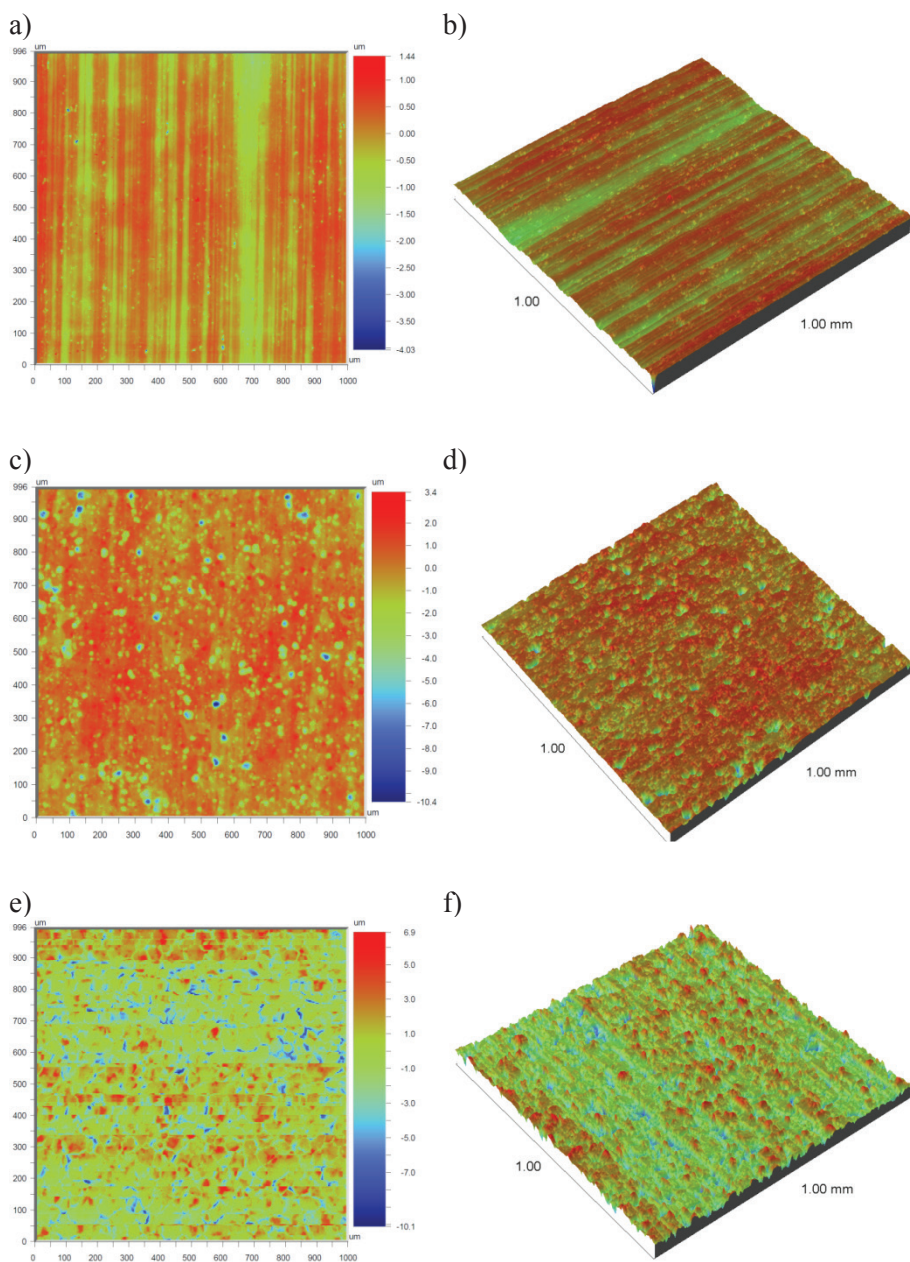
Wybrane parametry stereometryczne charakteryzujące topografię powierzchni warstw wytworzonych na stopie aluminium oraz tytanie przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wybrane parametry stereometryczne powierzchni warstw

Material	Warstwa	R_a [μm]	R_q [μm]	R_v [μm]	R_p [μm]	R_t [μm]	R_z [μm]
stop aluminium 2024-T3	anodowanie w kwasie chromowym	0,24 (±0,03)	0,30 (±0,04)	-1,44 (±0,74)	0,65 (±0,13)	2,09 (±0,68)	1,15 (±0,25)
	anodowanie w kwasie siarkowym	0,67 (±0,1)	0,97 (±0,18)	-5,21 (±1,41)	1,87 (±0,34)	7,08 (±1,43)	4,54 (±0,72)
tytan cpTi	obróbka fosforanowo-fluorkowa	1,25 (±0,11)	1,65 (±0,14)	-6,37 (±1,5)	4,49 (±0,5)	10,86 (±1,81)	8,09 (±0,86)

Otrzymane charakterystyczne parametry stereometryczne topografii powierzchni badanych warstw na stopie aluminium i tytanu wykazały zależność cech struktury geometrycznej powierzchni od sposobu wytworzenia warstw. Najmniejsze parametry chropowatości R_a , R_q oraz wysokość chropowatości R_z odnotowano dla stopu aluminium 2024-T3 z wytworzoną warstwą anodową w kwasie chromowym. Ponadto odnotowano dla tej warstwy najmniejsze wartości głębokości najmniejszego wgłębienia R_v oraz wysokości najwyższego wzniesienia profilu R_p , co daje w rezultacie najmniejsze wartości całkowitej wysokości profilu. Stop aluminium 2024-T3 poddany procesowi anodowania w kwasie siarkowym odznacza się pośrednimi wartościami parametrów chropowatości charakteryzujących strukturę geometryczną warstwy wierzchniej modyfikowanej powierzchni. Poszczególne parametry chropowatości powierzchni warstwy w porównaniu z warstwą otrzymaną w procesie anodowania w kwasie chromowym są około 3-krotnie wyższe. Najwyższymi wartościami parametrów chropowatości odznacza się powierzchnia materiału bazowego – tytanu poddana obróbce fosforanowo-fluorkowej. Zarówno parametry R_a , R_q , R_z , a także wartości najniższych wgłębień oraz najwyższych wniesień profilu są znacząco wyższe w porównaniu z powierzchnią stopu aluminium 2024-T3 poddaną procesom anodowania w kwasie chromowym i siarkowym.

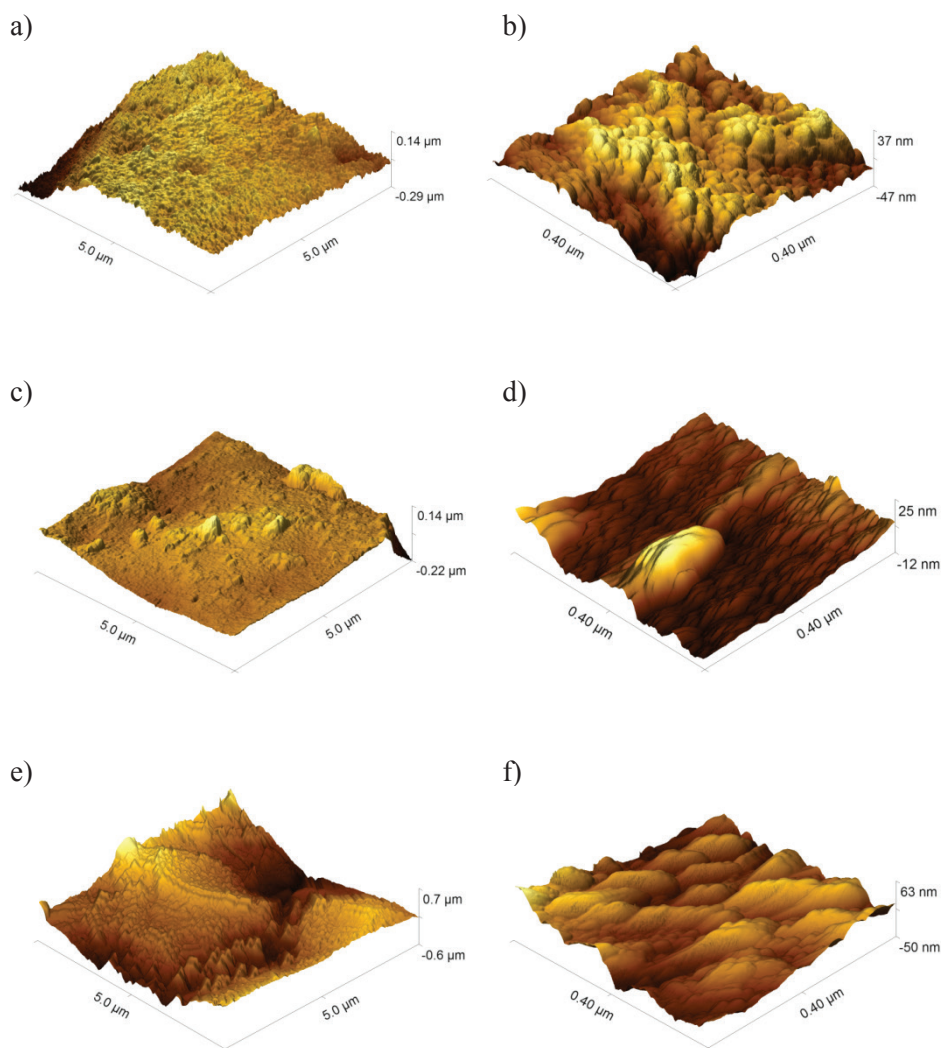
Charakterystyczne profile chropowatości 2D i 3D powierzchni warstw otrzymanych na badanych materiałach podłoża przedstawiono na rysunku 23.



Rys. 23. Profile chropowatosci 2D (lewa) i 3D (prawa) powierzchni: (a, b) stop aluminium 2024-T3 poddany anodowaniu w kwasie chromowym; (c, d) stop aluminium 2024-T3 poddany anodowaniu w kwasie siarkowym; (e, f) tytan cpTi poddany obróbce fosforanowo-fluorkowej

Topografię powierzchni badanych materiałów w zależności od zastosowanego sposobu modyfikacji powierzchni przedstawiają również analizy przeprowadzone z wyko-

rzystaniem mikroskopii sił atomowych. Charakterystyczne mapy topografii powierzchni obrazujące cechy geometryczne powierzchni z rozdzielczością nanometryczną przedstawiono na rysunku 24.



Rys. 24. Topografia powierzchni: (a, b) stop 2024-T3 poddany anodowaniu w kwasie chromowym; (c, d) stop 2024-T3 poddany anodowaniu w kwasie siarkowym; (e, f) tytan cpTi poddany obróbce fosforanowo-fluorkowej

Na podstawie przeprowadzonych analiz topografii powierzchni i uzyskanych obrazów 3D powierzchni badanych materiałów z wykorzystaniem mikroskopii sił atomo-

wych, można stwierdzić, że największą jednorodnością charakteryzuje się stop 2024-T3 poddany procesowi anodowania w kwasie chromowym. Topografia powierzchni wskazuje na strukturę geometryczną warstwy o najmniejszej zmienności i najbardziej zrównoważonych poszczególnych cechach topograficznych powierzchni. Charakteryzuje się ona mikronierównościami o dużym stopniu równomierności ich rozłożenia na powierzchni. Powierzchnia ta biorąc pod uwagę aspekt zaszeregowania w zależności od cech geometrycznych może być zakwalifikowana do powierzchni charakteryzującej się występowaniem znaczącej mikrochropowatości, co może przyczyniać się do otrzymania właściwego połączenia. W pozostałych przypadkach zarówno dla stopu 2024-T3 poddanego anodowaniu w kwasie siarkowym jak i dla tytanu cpTi powierzchnia charakteryzuje się większą niejednorodnością. Można zaobserwować większe wahania w wysokościowych cechach profilu powierzchni oraz występowanie obszarów o znacznej odmienności geometrycznej. Powierzchnie te odznaczają się występowaniem znaczących pojedynczych wierzchołków nierówności.

Reasumując na podstawie otrzymanych wyników pomiarów parametrów chropowatości stopień jednorodności geometrycznej powierzchni może być uszeregowany w kolejności: stop 2024-T3 poddany anodowaniu w kwasie chromowym, stop 2024-T3 poddany procesowi anodowania w kwasie siarkowym, cpTi poddany obróbce fosforanowo-fluorkowej. Można zatem prognozować, że spośród wszystkich analizowanych modyfikacji powierzchni proces przygotowania poprzez anodowanie w kwasie chromowym pozwoli na osiągnięcie połączenia adhezyjnego na powierzchni rozdziału metal-kompozyt o wysokiej wytrzymałości z udziałem adhezji mechanicznej poprzez liczne szczeplenia.

10. Właściwości fizykochemiczne powierzchni

Właściwości fizykochemiczne powierzchni w aspekcie oceny zdolności do utworzenia połączenia adhezyjnego o wysokiej wytrzymałości i trwałości analizowano poprzez zwilżalność wyrażoną wartością kąta zwilżania θ oraz swobodną energią powierzchniową.

Właściwości fizykochemiczne powierzchni w postaci wyznaczonych wartości kątów zwilżania w układzie ciecz (primer, żywica)-powierzchnia metalu przedstawiono w tabelach 8 i 9.

Tabela 8. Wartości kąta zwilżania dla układu powierzchnia metalu-primer

Powierzchnia		Kąt zwilżania θ [deg]
stop 2024-T3	bez przygotowania (stan dostawy)	24,5 ($\pm 2,4$)
	anodowanie w kwasie chromowym	8,7 ($\pm 1,3$) zbliżony do całkowitej zwilżalności
	anodowanie w kwasie siarkowym	10,4 ($\pm 2,0$) zbliżony do całkowitej zwilżalności
tytan cpTi	bez przygotowania (stan dostawy)	28,8 ($\pm 2,9$)
	obróbka fosforanowo-fluorkowa	9,0 ($\pm 2,3$) zbliżony do całkowitej zwilżalności

Tabela 9. Wartości kąta zwilżania dla układu powierzchnia metalu-żywica epoksydowa*

Powierzchnia		Kąt zwilżania θ [deg]
stop 2024-T3	bez przygotowania (stan dostawy)	52,1 ($\pm 1,3$)
	anodowanie w kwasie chromowym	30,9 ($\pm 2,4$)
	anodowanie w kwasie chromowym + primer	18,1 ($\pm 1,5$)
	anodowanie w kwasie siarkowym	38,4 ($\pm 3,5$)
	anodowanie w kwasie siarkowym + primer	19,5 ($\pm 2,1$)
tytan cpTi	bez przygotowania (stan dostawy)	55,5 ($\pm 1,3$)
	obróbka fosforanowo-fluorkowa	14,6 ($\pm 2,7$)
	obróbka fosforanowo-fluorkowa + primer	20,1 ($\pm 1,5$)

* żywica epoksydowa termoutwardzalna LY564 z utwardzaczem HY2954 (system Huntsman), dedykowana do kompozytów dla lotnictwa, właściwości żywicy odpowiadają żywicy stosowanej w systemie prepregowym będącym przedmiotem badań

Uzyskane wyniki kąta zwilżania w układzie powierzchnia metalu-ciecz (primer, żywica epoksydowa) klasyfikują badane materiały, a w szczególności ich powierzchnię jako zwilżalną i hydrofilową. Największy kąt zwilżania w układzie powierzchnia metalu-primer odnotowano dla materiałów, których powierzchnie nie zostały poddane jakimkolwiek zabiegowi przygotowania (w stanie dostawy). Natomiast wartości kątów zwilżania dla materiałów po zabiegach obróbki powierzchni są niższe i bardzo zbliżone, i wynoszą kolejno: 8,7° dla stopu aluminium poddanemu anodowaniu w kwasie chromowym, 9° dla stopu aluminium poddanemu anodowaniu w kwasie siarkowym oraz 10,4° dla tytanu po obróbce fosforanowo-fluorkowej. Ponadto należy podkreślić, że w wielu przypadkach odnotowano zbliżoną do całkowitej zwilżalność primeru na badanych powierzchniach.

Analizując kąt zwilżania w układzie powierzchnia metalu-żywica epoksydowa można stwierdzić, że zastosowanie primeru na materiałach poddanych zabiegom anodowania w kwasie chromowym i siarkowym spowodowało obniżenie kąta zwilżania w stosunku do materiałów, w których nie został on zastosowany. Natomiast dla powierzchni tytanu poddanego obróbce fosforanowo-fluorkowej nastąpił nieznaczny wzrost kąta zwilżania. Najwyższe wartości kąta zwilżania w układzie powierzchnia metalu-żywica epoksydowa odnotowano dla stopu aluminium poddanego zabiegowi anodowania w kwasie siarkowym i wynosił on 38,4°, pośrednie dla anodowania w kwasie chromowym – 30,9° a najniższe dla tytanu poddanego obróbce fosforanowo-fluorkowej – 14,6°. Natomiast na powierzchniach z warstwą primeru stwierdzono, że niezależnie od sposobu wcześniejszego przygotowania powierzchni i rodzaju materiału kąt zwilżania jest bardzo zbliżony i waha się w granicach 18,1°–20,1°.

Wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz poszczególnych jej składowych dla warstw wierzchnich badanych materiałów przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Wartości swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych

Materiał		Swobodna energia powierzchniowa γ_s [mJ/m ²]		
		γ_s^d	γ_s^p	γ_s
stop 2024-T3	bez przygotowania powierzchni	35,9	0,6	36,6
	anodowanie w kwasie chromowym	49,0	27,2	76,2
	anodowanie w kwasie chromowym + primer	47,2	2,1	49,3
	anodowanie w kwasie siarkowym	44,6	21,0	65,7
	anodowanie w kwasie siarkowym + primer	46,2	2,9	49,1
tytan cpTi	bez przygotowania powierzchni	36,0	3,9	39,9
	obróbka fosforanowo-fluorkowa	47,3	5,7	53,0
	obróbka fosforanowo-fluorkowa + primer	46,4	4,8	51,2

Wyznaczone wartości swobodnej energii powierzchniowej, a także jej składowe: polarna i dyspersyjna wskazują, że wartości SEP znacząco zależą od sposobu przygotowania powierzchni metalu. Największymi wartościami swobodnej energii powierzchniowej odznaczała się powierzchnia stopu aluminium poddana anodowaniu w kwasie chromowym i siarkowym. Natomiast najniższe wartości SEP odnotowano dla materiałów nie poddanych jakiegokolwiek procesowi przygotowania powierzchni. Dotyczy to zarówno stopu aluminium 2024-T3 jak i tytanu cpTi. W przypadku tytanu cpTi przygotowanie powierzchni poprzez obróbkę fosforanowo-fluorkową spowodowało wzrost wartości SEP o 33% w stosunku do powierzchni nie poddanej procesom przygotowania. Dla stopu aluminium 2024-T3 poddanego anodowaniu w kwasie siarkowym odnotowano także znaczący wzrost SEP o około 80% w porównaniu do niemodyfikowanej powierzchni stopu aluminium. Natomiast dla stopu aluminium poddanego anodowaniu w kwasie chromowym wartość SEP wzrastała z 36,6 [mJ/m²] do 76,2 [mJ/m²], co stanowi ponad 108% wzrost i jest to wartość najwyższa spośród wszystkich badanych powierzchni.

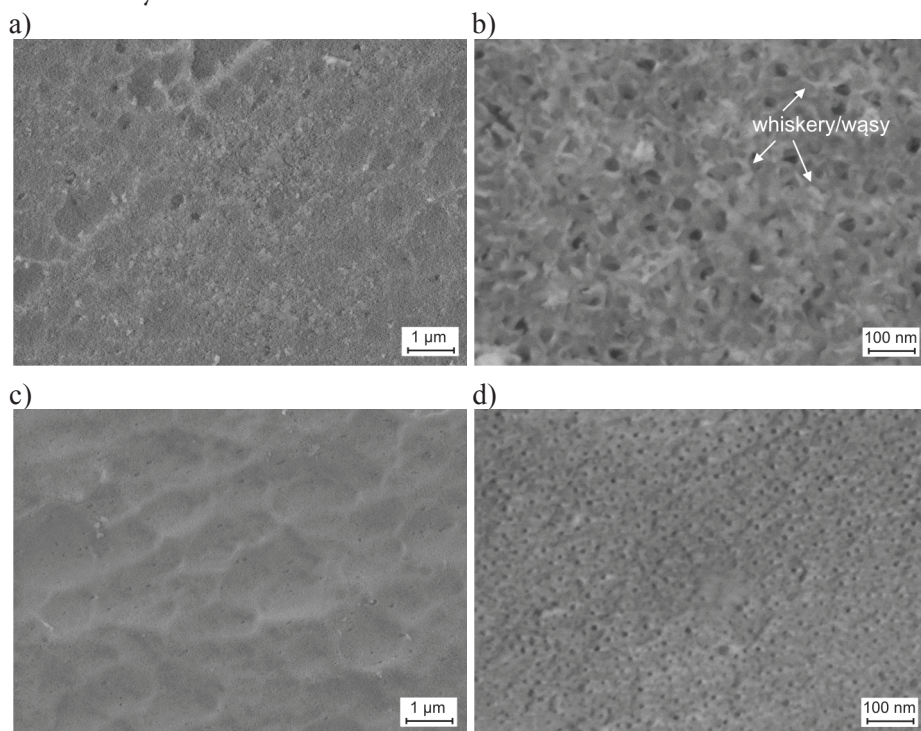
Analizując poszczególne składowe SEP odnotowano zarówno dla materiałów nie poddanych przygotowaniu powierzchni jak i dla materiałów, w których zastosowano przygotowanie powierzchni, zbliżone wartości składowej dyspersyjnej, wynoszące kolejno około 36 [mJ/m²] oraz 44,6–49 [mJ/m²]. Dla większości badanych powierzchni, w tym również dla tytanu poddanego obróbce fosforanowo-fluorkowej, składowa polarna SEP, stanowiła zdecydowanie mniejszy udział całkowitej swobodnej energii powierzchniowej od około 4% do 11%. Natomiast w przypadku stopu aluminium poddanego anodowaniu w kwasie chromowym i siarkowym składowa polarna SEP stanowiła znaczącą część całkowitej swobodnej energii powierzchniowej: 21 [mJ/m²] dla anodowania w kwasie siarkowym oraz 27,2 [mJ/m²] dla anodowania w kwasie chromowym, co stanowiło kolejno 36% i 32% ogólnej SEP. Wartości SEP na powierzchniach z nałożonym primerem niezależnie od rodzaju materiału i wcześniejszej obróbki powierzchniowej wynoszą około 46 [mJ/m²].

Podsumowując, przeprowadzone badania właściwości fizykochemicznych modyfikowanych powierzchni wyrażone kątem zwilżania oraz SEP ponownie pozwalają na przypuszczenie, że powierzchnia aluminium poddana procesowi anodowania w kwasie chromowym charakteryzuje się największą zdolnością do utworzenia odpowiedniego połączenia adhezyjnego. Ponadto w wyniku procesów anodowania powierzchnia odznacza się znaczącym udziałem składowej polarnej SEP, co wskazuje na możliwość powstawania silnych wiązań chemicznych. Zespolenie powyższych cech stwarza możliwość utworzenia połączenia adhezyjnego o wysokiej wytrzymałości i trwałości na powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

11. Charakterystyka warstw tlenkowych i struktury laminatów metalowo-włóknistych

11.1. Struktura warstw tlenkowych

Morfologię powierzchni warstw tlenkowych na stopie aluminium 2024-T3 otrzymanych w wyniku procesu anodowania w kwasie chromowym oraz siarkowym przedstawiono na rysunku 25.

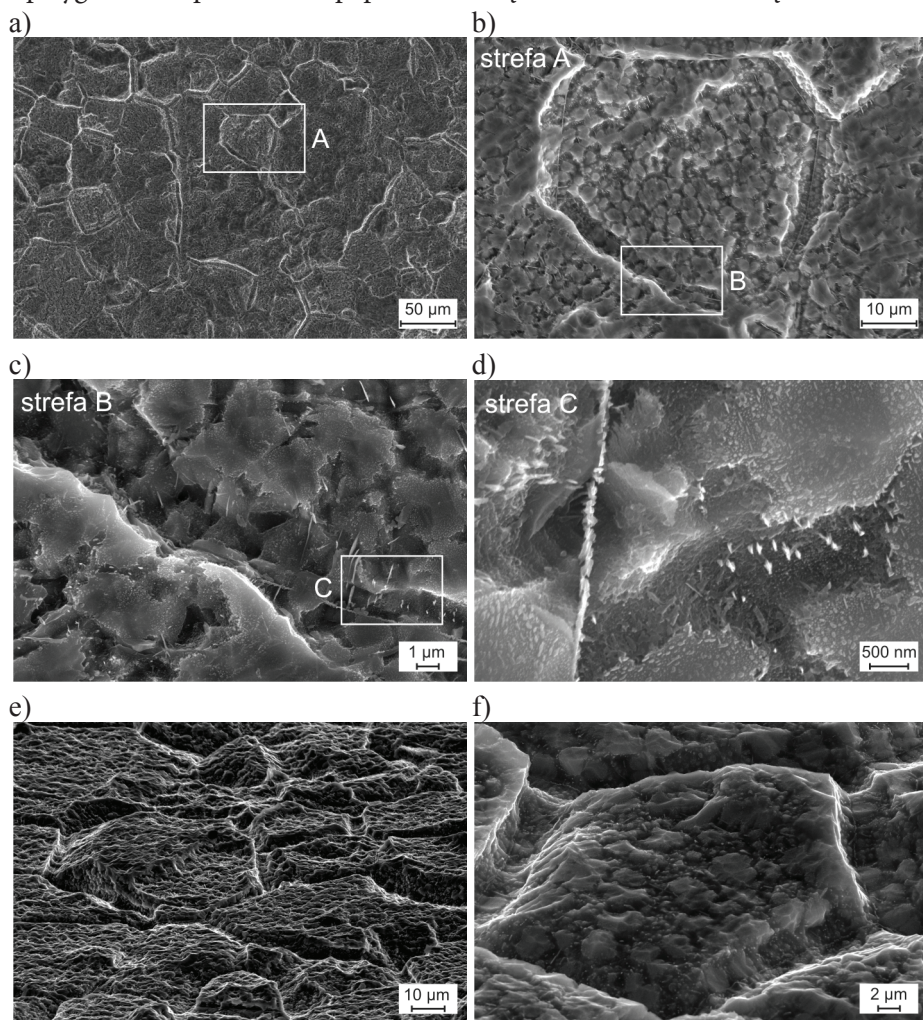


Rys. 25. Morfologia powierzchni warstw tlenkowych na stopie 2024-T3 otrzymanych w procesie anodowania w kwasie chromowym (a, b) oraz siarkowym (c, d)

Wytworzone warstwy tlenkowe odznaczają się jednorodną budową z charakterystyczną porowatą strukturą o równomiernym rozmieszczeniu porów na powierzchni. Na warstwie tlenkowej otrzymanej w wyniku anodowania w kwasie chromowym występują charakterystyczne wąsy (whiskery) najprawdopodobniej powstałe w wyniku wcześniejszej obróbki wstępnej podczas etapu trawienia (rys. 25b). Mogą to potwierdzać również obrazy AFM, które wskazują, że warstwa tlenkowa odznacza się bardzo dużym poziomem mikrochropowatości. W przypadku warstw tlenkowych otrzymanych w procesie anodowania w kwasie siarkowym morfologia powierzchni warstwy zbliżona jest do łuskowatej (rys. 25c).

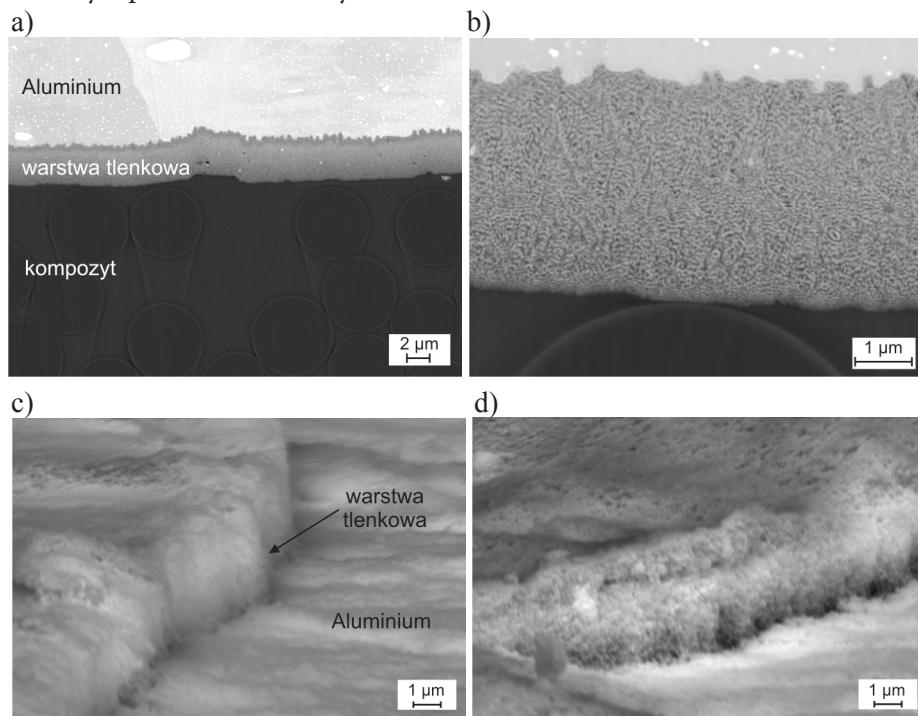
Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe wskazują na występowanie różnic w strukturze porowatej warstw tlenkowych. Warstwy tlenkowe wytworzone w procesie anodowania w kwasie chromowym charakteryzują się znacznie większymi rozmiarami porów w porównaniu do warstw otrzymanych w wyniku anodowania w kwasie siarkowym. Wielkość porów wynosi od 20 nm do 32 nm (średnia $25\text{ nm} \pm 5\text{ nm}$) dla warstw wytworzonych w kwasie chromowym oraz od 8 nm do 12 nm (średnia $9\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$) dla warstw wytworzonych w kwasie siarkowym. Liczba porów dla warstwy tlenkowej w kwasie chromowym wynosi średnio $201 \cdot 10^6/\text{mm}^2$, natomiast liczba porów dla warstwy tlenkowej w kwasie siarkowym wynosi średnio $662 \cdot 10^6/\text{mm}^2$.

Na rysunku 26 przedstawiono morfologię powierzchni tytanu poddanego procesowi przygotowania powierzchni poprzez obróbkę fosforanowo-fluorkową.



Rys. 26. Morfologia powierzchni tytanu poddanego obróbce fosforanowo-fluorkowej

W wyniku przeprowadzonej obróbki fosforanowo-fluorkowej nastąpiło silne wytrawienie powierzchni z ujawnieniem granic ziaren. W obszarach ziaren widoczne są charakterystyczne nierówności powierzchni w postaci licznych zagłębień oraz szczelin a granice ziaren są roztrawione. Tworząca się w wyniku obróbki warstwa tlenkowa na powierzchni tytanu jest ciągła i cienka (niewidoczna w obrazie SEM), wg danych literaturowych [162, 194, 198, 200] jej grubość wynosi około 8 nm a powstały tlenek ma strukturę anatazu. Przekrój poprzeczny wytworzonych warstw tlenkowych na powierzchni stopu aluminium 2024-T3 w wyniku anodowania w kwasie chromowym i siarkowym przedstawiono na rysunkach 27 i 28.

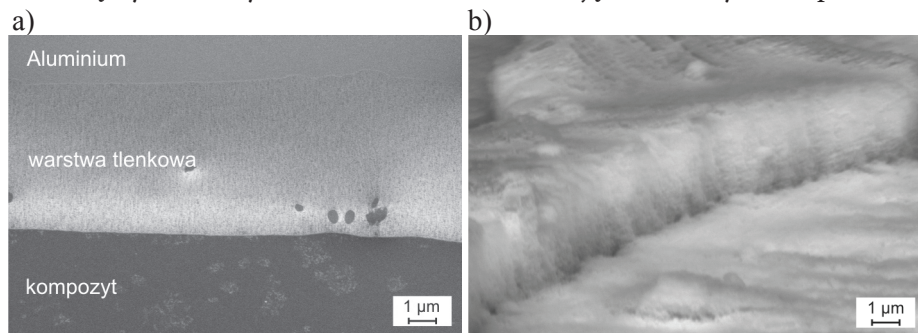


Rys. 27. Przekrój poprzeczny (a, b) i przełom (c, d) warstwy tlenkowej na stopie 2024-T3 otrzymanej w wyniku anodowania w kwasie chromowym

Zastosowane procesy pozwalają na uzyskanie stosunkowo cienkich i gładkich warstw tlenkowych. Grubość wytworzonych w procesie anodowania w kwasie chromowym warstw tlenkowych wynosi $4 \pm 0,3 \mu\text{m}$ natomiast w kwasie siarkowym wynosi $6 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Grubość warstw tlenkowych jest równomierna na całej powierzchni.

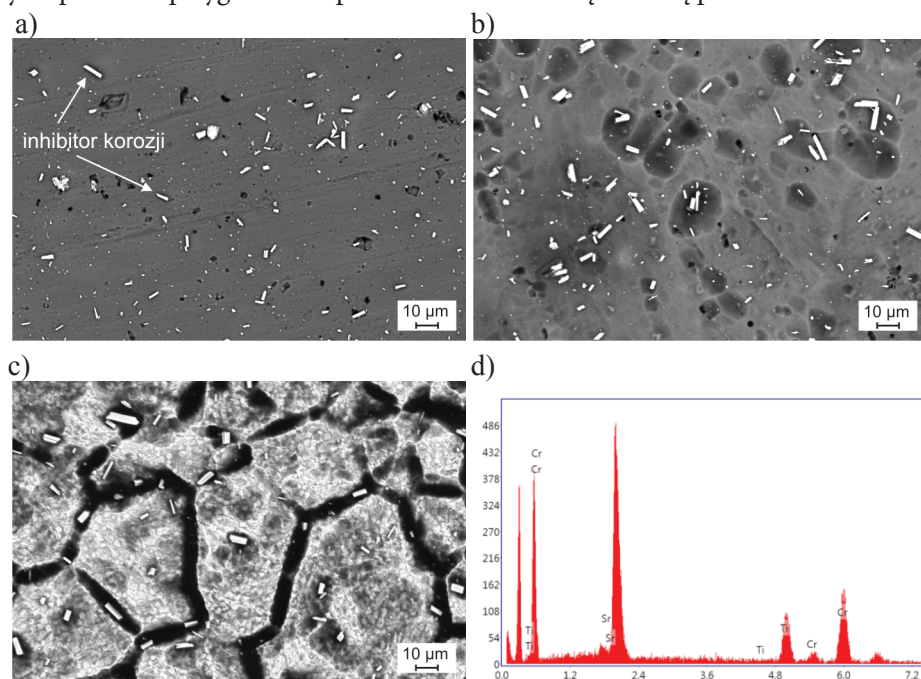
Warstwy tlenkowe otrzymane w procesie anodowania w kwasie chromowym i siarkowym charakteryzują się nieregularną strukturą z zarysowanym ukierunkowaniem kolumnowym o porach usytuowanych pod różnymi kątami względem powierzchni. Strukturę warstw tlenkowych można scharakteryzować jako zbliżoną do gąbczastej (rys. 27c, d, 28b). Powodem powstawania takiej struktury warstw tlenkowych jest prawdo-

podobnie fakt, że pierwiastki stopowe w stopie aluminium 2024-T3, wtrącenia i wydzielania faz międzymetalicznych, faza wtórna Cu-Al, zakłócają kolumnowy wzrost porów.



Rys. 28. Przekrój poprzeczny (a) i przełom (b) warstwy tlenkowej na stopie 2024-T3 otrzymanej w wyniku anodowania w kwasie siarkowym

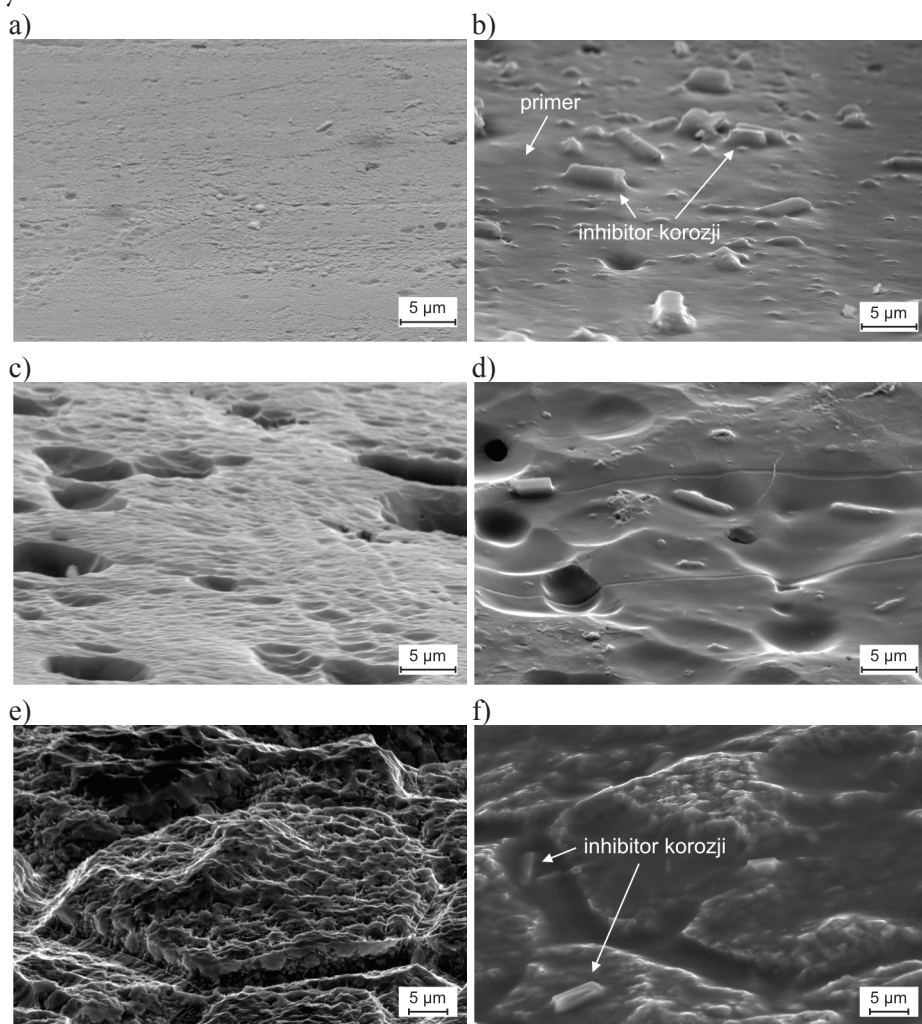
Na rysunku 29 przedstawiono powierzchnię badanych materiałów poddanych różnym sposobom przygotowania powierzchni z nałożoną warstwą primeru.



Rys. 29. Powierzchnia z warstwą primeru: stop aluminium 2024-T3 poddany anodowaniu w kwasie chromowym (a) i siarkowym (b) tytan cpTi grade 2 poddany obróbce fosforanowo-fluorkowej (c); analiza punktowa EDS cząsteczek inhibitora korozji (d)

Przeprowadzone obserwacje modyfikowanych powierzchni z nałożoną warstwą primeru wykazały obecność charakterystycznych jasnych (w tym trybie obserwacji)

cząstek. Punktowa analiza składu chemicznego EDS wskazała na cząsteczki inhibitora korozji – chromianu strontu (rys. 29d). Stwierdzono ponadto, że cząsteczki inhibitora korozji są dość równomiernie rozmieszczone na powierzchni warstw tlenkowych, a w przypadku powierzchni tytanu zlokalizowane są również w obszarach granic ziaren (rys. 29c). Charakterystyczną morfologię powierzchni badanych materiałów poddanych procesom anodowania w kwasie chromowym i siarkowym oraz obróbce fosforanowo-fluorkowej w porównaniu do powierzchni z warstwą primeru przedstawiono na rysunku 30.

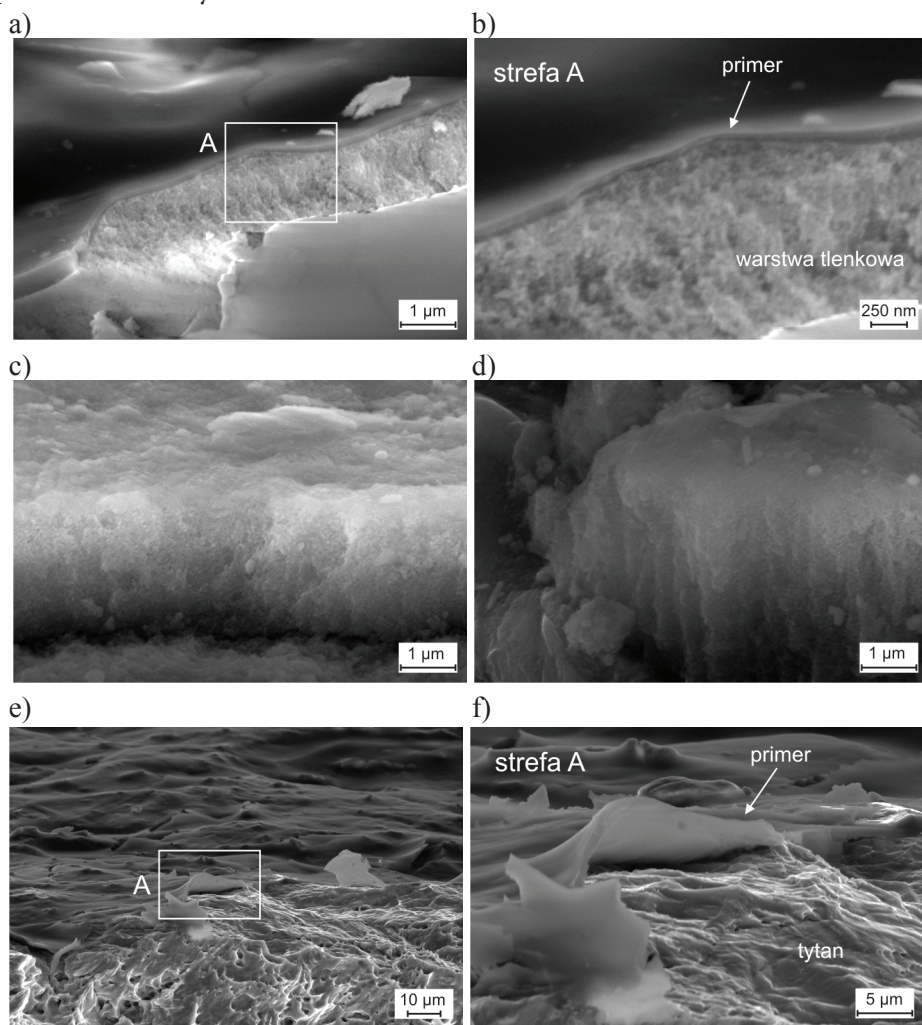


Rys. 30. Morfologia powierzchni badanych materiałów bez (lewa) i z warstwą primeru (prawa): (a, b) anodowanie w kwasie chromowym; (c, d) anodowanie w kwasie siarkowym; (e, f) obróbka fosforanowo-fluorkowa

Obserwacja morfologii powierzchni wskazuje, że warstwa primeru nałożona jest równomiernie, bez widocznych nieciągłości, pokrywając w pełni powierzchnię warstw tlen-

kowych. Na powierzchni widoczne są również cząsteczki inhibitora korozji, które są połączone z primerem a cechą charakterystyczną jest ich umiejscowienie w obszarach granic ziaren na powierzchni tytanu poddanego obróbce fosforanowo-fluorkowej (rys. 30f).

Przełomy warstw tlenkowych otrzymanych w procesie anodowania w kwasie chromowym i siarkowym oraz w wyniku obróbki fosforanowo-fluorkowej z warstwą primeru przedstawiono na rysunku 31.



Rys. 31. Przełomy warstw tlenkowych z nałożoną warstwą primeru: (a, b) stop 2024-T3 – anodowanie w kwasie siarkowym, (c, d) stop 2024-T3 – anodowanie w kwasie chromowym (e, f) tytan – obróbka fosforanowo-fluorkowa

Przeprowadzone obserwacje fraktograficzne przełomów warstw tlenkowych z warstwą primeru wskazują, że w przypadku aluminium z wytworzoną warstwą tlenkową w procesie anodowania w kwasie siarkowym oraz dla tytanu po przeprowadzonej ob-

róbce fosforanowo-fluorkowej nałożony primer stanowi odrębną, cienką warstwę na powierzchni (rys. 31a, b, e, f). Dla tytanu primer wypełnił nierówności powierzchni. W przypadku warstwy tlenkowej wytworzonej w procesie anodowania w kwasie siarkowym pory najprawdopodobniej nie zostały wypełnione przez primer lub zostały wypełnione częściowo i stosunkowo nieliczne. W obu przypadkach na przełomie widoczna jest wyraźna granica rozdziału pomiędzy warstwą primeru a powierzchnią (warstwą tlenkową). Natomiast w przypadku warstwy tlenkowej wytworzonej w procesie anodowania w kwasie chromowym obserwacje przełomu wskazują, że primer wypełnił pory w warstwie tlenkowej (rys. 31c, d). Nie odnotowano wyraźnej granicy rozdziału pomiędzy primerem a warstwą tlenkową, tylko jej równomierny przekrój.

Reasumując, modyfikacja powierzchni metali w punktu widzenia otrzymanych warstw tlenkowych, ich struktury i oddziaływania z primerem może być rozpatrywana w dwóch płaszczyznach. Pierwsza związana jest z topografią i morfologią modyfikowanych powierzchni oraz możliwością powstawania połączenia mechanicznego – mechanicznych szczepliń (ang. *mechanical interlocking*). Natomiast druga związana jest z oddziaływaniem powierzchni metalu-primer celem utworzenia wiązań chemicznych.

Można oczekiwać, że najkorzystniejszą z punktu widzenia topografii, morfologii i właściwości fizykochemicznych powierzchni jest struktura warstwy tlenkowej otrzymana w procesie anodowania w kwasie chromowym z charakterystyczną morfologią powierzchni odznaczającą się zdaniem autora odpowiednią średnicą porów dla właściwej interakcji warstwa tlenkowa-primer (połączenie mechaniczne). Wielkość porów w wytworzonych warstwach tlenkowych może istotnie wpływać na połączenie mechaniczne (szczępienie). Bardzo duże pory mogą powodować niewystarczające mechaniczne szczępienie, natomiast bardzo małe uniemożliwiają pełną penetrację przez primer, co odnotowano w prowadzonych badaniach dla warstwy tlenkowej otrzymanej w wyniku anodowania w kwasie siarkowym.

Dzięki odpowiedniej (niskiej) lepkości i osiągnięciu dobrej zwilżalności układu primer-warstwa tlenkowa, primer jest w stanie rozprzestrzeniać się po powierzchni uzyskując jak największą rzeczywistą powierzchnię kontaktu, wypierać powietrze i inne zanieczyszczenia (co sprzyjać może zapobieganiu tworzenia się porowatości) oraz wnikać i wypełniać porowatości warstwy tlenkowej. Struktura warstwy tlenkowej zapewniająca możliwość penetracji porów przez primer może prowadzić do oczekiwanej dobrej adhezji i stanowić jeden z głównych mechanizmów połączenia.

Analiza właściwości fizykochemicznych powierzchni tytanu poddanego obróbce fosforanowo-fluorkowej może wskazywać na możliwie wysoką wytrzymałość połączenia adhezyjnego w układzie tytan-kompozyt. Należy jednak zwrócić uwagę, że wskaźniki charakteryzujące powierzchnię tytanu (niski kąt zwilżania, wysokie wartości SEP) mogą być związane z topografią i morfologią powierzchni w szczególności charakterystycznymi wytrawieniami granic ziaren (o wysokiej sumarycznej długości i o znacznej szerokości, rys. 26). Taka morfologia powierzchni wpływa w bardzo istotny sposób na ułatwienie rozprzestrzeniania się badanych substancji po powierzchni tytanu. Dane

literaturowe potwierdzają, że substancje tworzące kąt zwilżania mniejszy od 90° z powierzchnią ciała stałego pomimo tego, że samorzutnie nie zwilżają powierzchni płaskiej, mogą przemieszczać się wzdłuż drobnych zadrapań i innych niejednorodności [99]. Rysy powierzchniowe mogą zwiększyć szybkość rozprzestrzeniania niektórych substancji aż o 50%.

Na podstawie przeprowadzonych badań można przypuszczać, że rola primera związana jest głównie ze zwilżaniem powierzchni tlenkowej i możliwym wypełnieniem jej porowatej struktury oraz z tworzeniem silnych i trwałych połączeń pierwotnych – wiązań międzyfazowych (wiązań chemicznych). Zastosowanie w niniejszej pracy primera zawierającego silanowe środki adhezyjne (promotory adhezji) może w istotny sposób wpływać na otrzymanie połączenia o korzystnych właściwościach adhezyjnych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Silanowe promotory adhezji zawierają organiczną grupę funkcyjną, zazwyczaj wybraną dla reaktywności danej żywicy (tutaj epoksydowa) oraz grupę alkoksylową zdolną do hydrolizy. Grupy alkoksylowe hydrolizują z utworzeniem silanoli (SiOH), które mogą oddziaływać z grupami hydroksylowymi powierzchni (warstwy tlenkowej) w reakcji kondensacji z wytworzeniem silnych pierwotnych wiązań międzyfazowych – kowalencyjnych Si-O-Al (Ti), pozostawiając jednocześnie charakterystyczną grupę epoksydową do reakcji z osnową kompozytu włóknistego (żywicą epoksydową).

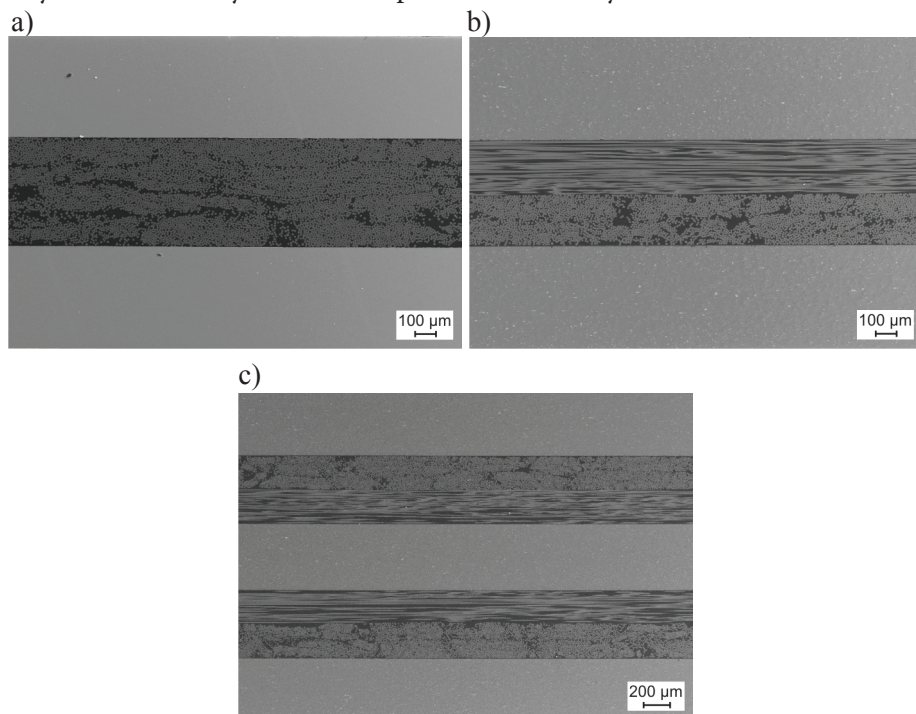
Istotnym jest również, że w prowadzonych badaniach nałożono cienką warstwę primeru. Zbyt gruba warstwa może mieć odwrotny wpływ na stabilność (spadek), wytrzymałość i trwałość połączenia adhezyjnego w obszarze międzyfazowym [151, 218].

W zależności od zastosowanego primeru możliwe jest otrzymanie powierzchni rozdziału o odpowiednich charakterystykach mechanicznych (o mniejszej i większej sztywności) co może wywierać wpływ na właściwości mechaniczne [218]. Duża masa cząsteczkowa lub rozgałęziona struktura molekularna pomiędzy organicznymi grupami funkcyjnymi i grupami hydrolizującymi może powodować zwiększenie elastyczności a w konsekwencji otrzymanie obszaru międzyfazowego o mniejszej sztywności. Taka powierzchnia międzyfazowa może znacząco zwiększać m.in. wytrzymałość zmęczeniową i odporność na zmęczenie cieplne. Następuje również redukcja naprężeń własnych. Natomiast obszar międzyfazowy o wysokiej sztywności może poprawiać właściwości związane z transferem naprężeń na poszczególne komponenty laminatu i zwiększać międzyfazową odporność na ścinanie.

11.2. Mikrostruktura laminatów metalowo-włóknistych

Mikrostruktura laminatów metalowo-włóknistych jest związana ze strukturą metalu oraz strukturą materiału kompozytowego o osnowie polimerowej wzmocnianego włóknami. Dodatkowym istotnym aspektem strukturalnym w tego typu laminatach jest powierzchnia rozdziału pomiędzy metalem a kompozytem oraz powierzchnia rozdziału pomiędzy włóknem wzmocniającym a osnową (żywicą polimerową).

Warstwy metalowe mogą stanowić zarówno warstwy zewnętrzne laminatu jak i międzywarstwy. Kompozyt polimerowy, w zależności od założeń wstępnych, występuje w określonym ukierunkowaniu głównym włókien wzmacniających – $[0]$, $[90]$, $[\pm 45]$ oraz ich kombinacji. Najczęściej przy złożonych układach ukierunkowania warstw włókien wzmacniających pożądanym jest zachowanie układu symetrycznego (poziomej płaszczyzny podziału). Charakterystyczne i reprezentatywne mikrostruktury wytworzonych doświadczalnych laminatów przedstawiono na rysunku 32.

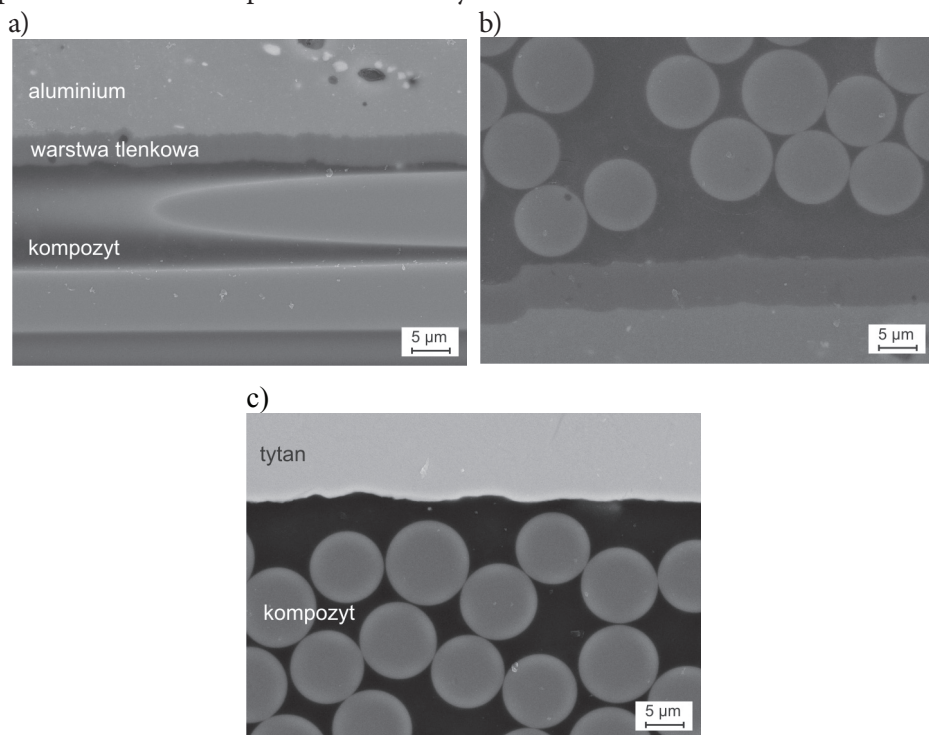


Rys. 32. Mikrostruktura laminatów metalowo-włóknistych: (a) laminat 2/1 o ukierunkowaniu włókien wzmacniających $[0]$; (b) laminat 2/1 o ukierunkowaniu włókien wzmacniających $[90/0]$; (c) laminat 3/2 o ukierunkowaniu włókien wzmacniających $[0/90/90/0]$, układ symetryczny

Mikrostruktura warstw kompozytowych charakteryzuje się wysoką jednorodnością. Rozkład włókien wzmacniających jest równomierny. Również obserwacje mikroskopowe powierzchni rozdziału pomiędzy poszczególnymi warstwami kompozytowymi o różnym ukierunkowaniu włókien wzmacniających potwierdzają uzyskanie w wytworzonych laminatach prawidłowej powierzchni rozdziału, w której nie odnotowuje się strefy z nadmierną ilością żywicy epoksydowej. Udział objętościowy włókien wzmacniających dla wszystkich badanych laminatów wynosi około 60%. Nie odnotowano w kompozycie włóknistym nieciągłości strukturalnych w postaci porowatości.

Jednym z najbardziej istotnych czynników decydujących o prawidłowej strukturze oraz właściwościach klasycznych laminatów oraz laminatów metalowo-włóknistych jest

powierzchnia rozdziału poszczególnych komponentów. Reprezentatywne i charakterystyczne przekroje poprzeczne badanych laminatów metalowo-włóknistych w obszarze powierzchni rozdziału przedstawiono na rysunku 33.



Rys. 33. Powierzchnia rozdziału poszczególnych komponentów w laminatach metalowo-włóknistych: (a) 2024-T3-warstwa tlenkowa wytworzona w kwasie chromowym-kompozyt włóknisty, (b) 2024-T3-warstwa tlenkowa wytworzona w kwasie siarkowym-kompozyt włóknisty, (c) cpTi-kompozyt włóknisty

Obserwacje mikroskopowe powierzchni rozdziału włókna wzmacniające-osnowa wskazują na prawidłowe i ciągłe połączenie obu komponentów (rys. 33). Powierzchnia rozdziału metal-kompozyt we wszystkich wytworzonych laminatach metalowo-włóknistych, zarówno na bazie stopu 2024-T3 z wytworzonymi warstwami w kwasie chromowym i siarkowym oraz na bazie cpTi z przeprowadzoną obróbką fosforanowo-fluorkową charakteryzuje się jednorodną strukturą. Nie zaobserwowano rozwarstwień, porowatości czy mikropęknięć.

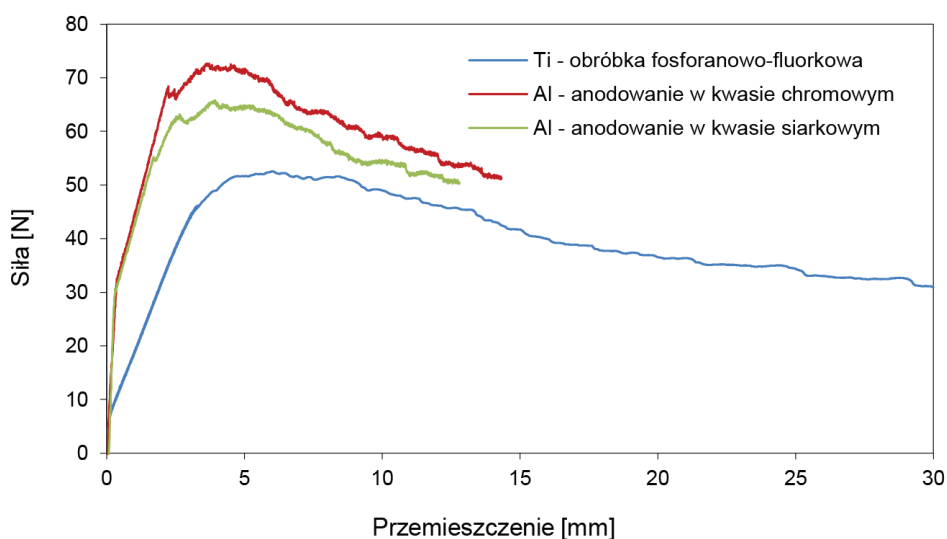
Połączenie na powierzchni rozdziału metal-kompozyt realizowane jest dzięki obecności warstwy primeru i osnowy kompozytu (żywicy epoksydowej). Nie odnotowano tendencji bezpośredniego przylegania włókien wzmacniających do warstw tlenkowych, takie przypadki są sporadyczne. Może to wpływać w istotny sposób na prawidłowe połączenie metalu z kompozytem. Z obserwacji mikrostrukturalnych, z powodu braku wad w obszarze połączenia, nie można jednoznacznie ocenić wpływu przygotowania powierzchni metali na wytrzymałość i trwałość połączenia adhezyjnego z kompozytem.

12. Właściwości adhezyjne powierzchni rozdziału metal-kompozyt

Właściwości połączenia adhezyjnego laminatów na powierzchni rozdziału metal-kompozyt oceniono poprzez wyznaczenie odporności na rozwarstwienie w warunkach I i II sposobu pęknięcia. Badania wykonano w zależności od rodzaju warstw metalowych poddanych poszczególnym procesom przygotowania powierzchni.

12.1. Odporność na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pęknięcia

Na rysunku 34 przedstawiono reprezentatywne i charakterystyczne zależności siła-przemieszczenie dla przeprowadzonych prób (DCB) odporności połączenia metal-kompozyt na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pęknięcia. Wyniki badań wskazują na różnice w odporności na rozwarstwienie wynikające ze sposobu przygotowania powierzchni metalu. Najkorzystniejszym przebiegiem zależności siła-przemieszczenie (najwyższymi wartościami sił) charakteryzuje się stop aluminium 2024-T3 z przygotowaną powierzchnią poprzez anodowanie w kwasie chromowym, kolejno stop aluminium 2024-T3 poddany anodowaniu w kwasie siarkowym, oraz tytan cpTi z modyfikowaną powierzchnią poprzez obróbkę fosforanowo-fluorkową.



Rys. 34. Reprezentatywne zależności siła-przemieszczenie w badaniach odporności na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pęknięcia

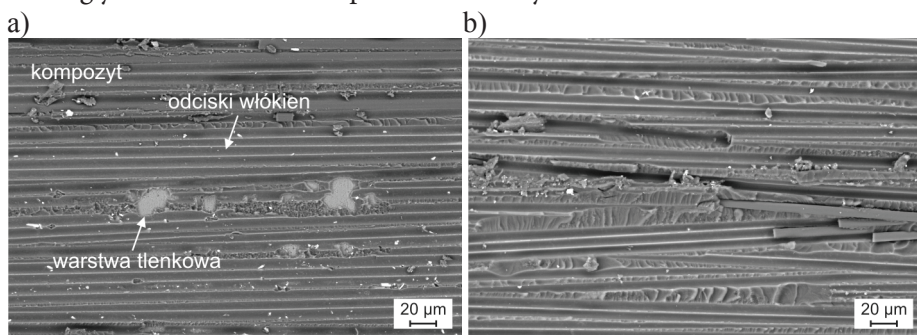
W tabeli 11 przedstawiono natomiast wartości współczynnika uwalniania energii w warunkach I sposobu pęknięcia G_I w zależności od rodzaju materiału i sposobu przygotowania powierzchni.

Tabela 11. Wartości współczynnika uwalniania energii w warunkach I sposobu pękania G_I dla badanych materiałów i sposobów przygotowania powierzchni

Material i przygotowanie powierzchni Współczynnik uwalniania energii	Stop 2024-T3 anodowanie w kwasie chromowym	Stop 2024-T3 anodowanie w kwasie siarkowym	Tytan obróbka fosforanowo- fluorkowa
G_I [N/mm]	0,2604 ($\pm 0,0030$)	0,1790 ($\pm 0,0212$)	0,1417 ($\pm 0,0482$)

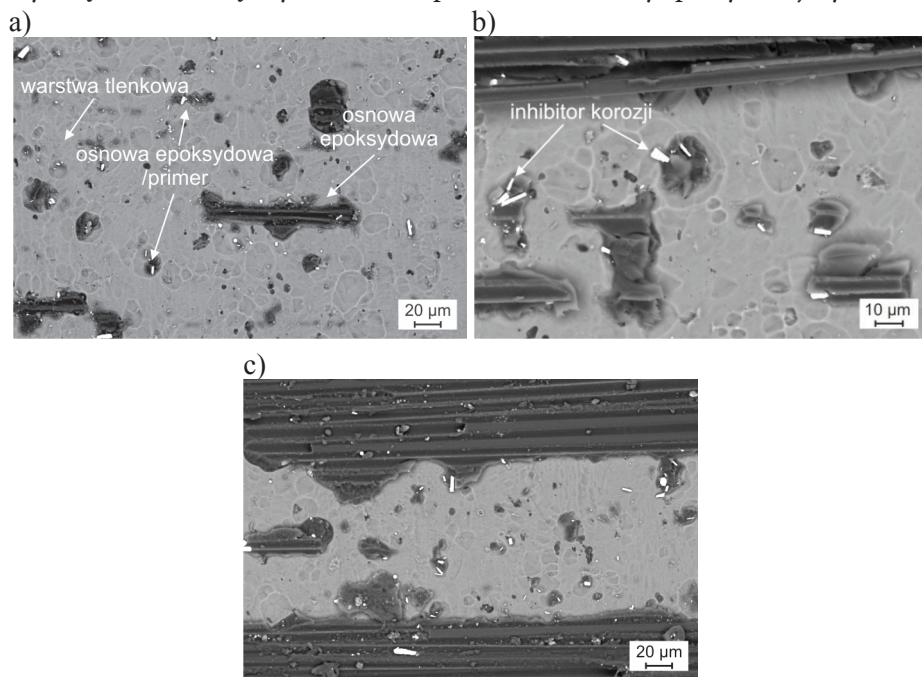
Na podstawie otrzymanych wyników G_I , można stwierdzić, że największą odpornością na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pękania odznacza się powierzchnia rozdziału metal-kompozyt dla stopu aluminium 2024-T3, gdzie jako przygotowanie powierzchni zastosowano anodowanie w kwasie chromowym. Pośrednimi wartościami współczynnika uwalniania energii G_I odznacza się powierzchnia rozdziału metal-kompozyt, gdzie stop 2024-T3 poddano obróbce powierzchni poprzez anodowanie w kwasie siarkowym. Natomiast najniższe wartości współczynnika uwalniania energii G_I odnotowano dla powierzchni rozdziału tytan-kompozyt, gdzie jako przygotowanie powierzchni zastosowano obróbkę fosforanowo-fluorkową.

W ramach przeprowadzonych badań odporności na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pękania, przeprowadzono również analizę morfologii powierzchni metalu w obszarze zniszczenia (rys. 35), która wskazuje na znaczne różnice w zależności od sposobu przygotowania powierzchni. Obserwacje morfologii powierzchni stopu aluminium 2024-T3 poddanego anodowaniu w kwasie chromowym zarówno w strefie początku pęknięcia (przy wklejonym początkowym rozwarstwieniu) jak i w dalszej strefie wykazały, że praktycznie cała powierzchnia metalu pokryta jest warstwą kompozytu włóknistego (rys. 35a, b). Rozwarstwienie zlokalizowane jest w warstwie kompozytowej nie bezpośrednio na granicy rozdziału metal-kompozyt. Analiza fraktograficzna powierzchni kompozytu (również dla pozostałych sposobów przygotowania powierzchni) wskazuje na występowanie charakterystycznych odcisków włókien wzmacniających, które uległy całkowitemu odszczepieniu od osnowy.



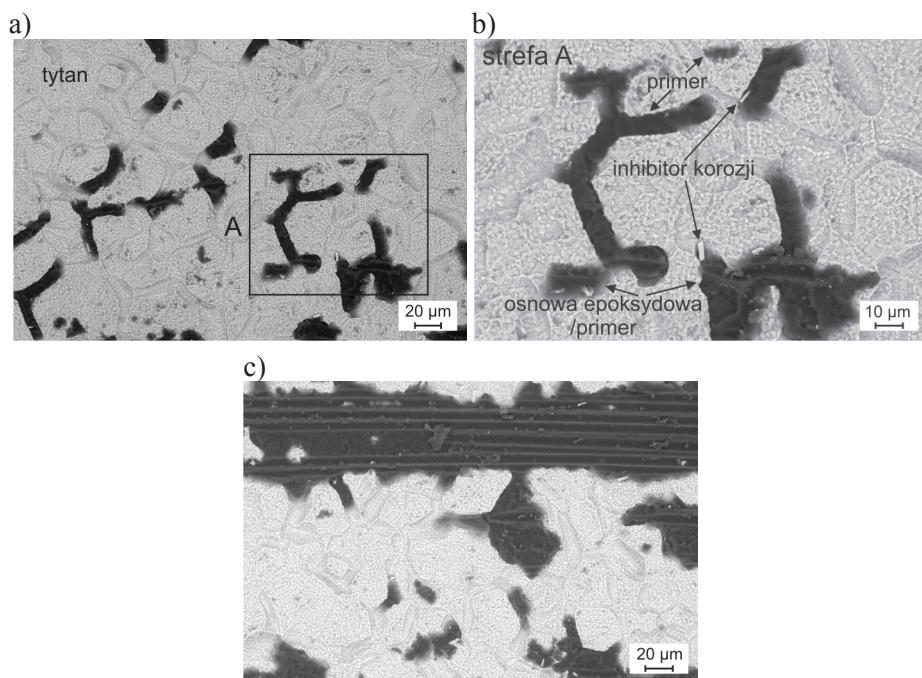
Rys. 35. Morfologia powierzchni stopu 2024-T3 poddanej anodowaniu w kwasie chromowym po badaniach odporności na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pękania

W przypadku stopu 2024-T3, gdzie jako przygotowanie powierzchni zastosowano anodowanie w kwasie siarkowym, rozwarstwienie następuje bezpośrednio na granicy rozdziału metal-kompozyt (tj. warstwa tlenkowa-primer). Na powierzchni warstwy tlenkowej w strefie rozwarstwienia występują bardzo nieliczne pozostałości primeru z osnową epoksydową i cząsteczkami inhibitora korozji (rys. 36a, b) Odnotowano sporadyczną obecność większych obszarów pozostałości osnowy epoksydowej (rys. 36c).



Rys. 36. Morfologia powierzchni stopu 2024-T3 poddanej anodowaniu w kwasie siarkowym po badaniach odporności na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pęknięcia

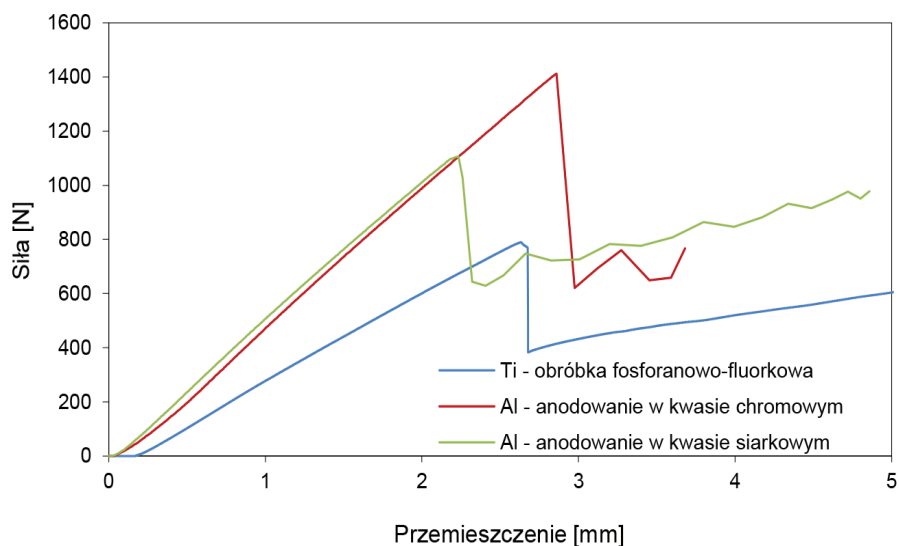
Analiza morfologii powierzchni tytanu poddanej procesowi obróbki fosforanowo-fluorkowej wskazuje również na lokalizację rozwarstwień bezpośrednio na powierzchni rozdziału warstwa tlenkowa-primer (rys. 37a). Na powierzchni widoczne są mniejsze pozostałości primeru z osnową epoksydową oraz większe obszary osnowy z odciskami włókien wzmacniających (rys. 37c). Charakterystyczną cechą morfologii powierzchni jest lokalizacja pozostałości primeru z cząsteczkami inhibitora korozji na granicach ziaren, w miejscach silnego wytrawienia struktury (rys. 37a, b). W nielicznych tylko przypadkach obserwuje się śladowe pozostałości primeru na powierzchni ziaren (rys. 37b).



Rys. 37. Morfologia powierzchni tytanu poddanej obróbce fosforanowo-fluorkowej po badaniach odporności na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pękania

12.2. Odporność na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pękania

Na rysunku 38 przedstawiono zależności siła-przemieszczenie badanych układów w próbie trójpunktowego zginania (ENF) dla wyznaczenia odporności na rozwarstwienie na powierzchni rozdziału metal-kompozyt w warunkach II sposobu pękania G_{II} . Podobnie jak w przypadku G_I zaobserwować można różnice w odporności na rozwarstwienie w zależności od sposobu przygotowania powierzchni. Najkorzystniejszym przebiegiem zależności siła-przemieszczenie (największymi wartościami siły) odznacza się ponownie układ ze stopem aluminium 2024-T3, którego powierzchnia została poddana anodowaniu w kwasie chromowym. Natomiast najniższymi wartościami siły odznacza się tytan poddany obróbce fosforanowo-fluorkowej. Dla stopu 2024-T3 poddanego obróbce anodowania w kwasie siarkowym uzyskano pośrednie zależności.



Rys. 38. Reprezentatywne zależności siła-przemieszczenie w badaniach odporności na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pękania

Wyznaczone wartości współczynnika uwalniania energii pękania (G_{II}) w warunkach II sposobu pękania na powierzchni rozdziału metal-kompozyt w zależności od rodzaju materiału i sposobu przygotowania powierzchni przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Wartości współczynnika uwalniania energii w warunkach II sposobu pękania G_{II} dla badanych materiałów i sposobów przygotowania powierzchni

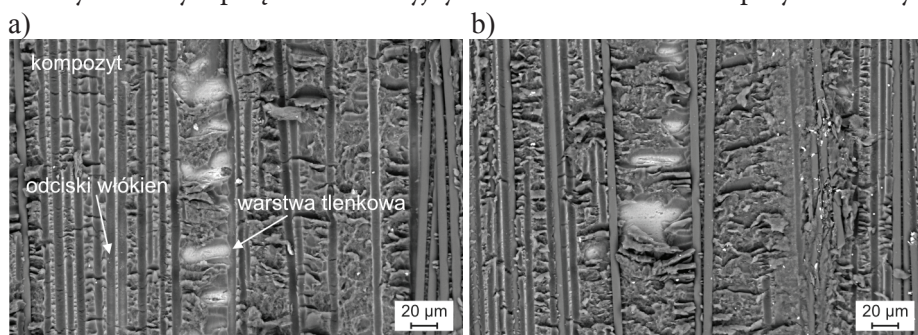
Material i przygotowanie powierzchni Współczynnik uwalniania energii	Stop 2024-T3 anodowanie w kwasie chromowym	Stop 2024-T3 anodowanie w kwasie siarkowym	Tytan obróbka fosforanowo- fluorkowa
G_{II} [N/mm]	1,7733 ($\pm 0,2588$)	1,3811 ($\pm 0,1552$)	0,8563 ($\pm 0,0355$)

Największą odpornością na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pękania charakteryzuje się powierzchnia rozdziału metal-kompozyt, dla której stop aluminium 2024-T3 poddano przygotowaniu powierzchni poprzez proces anodowania w kwasie chromowym. Natomiast najniższymi wartościami współczynnika uwalniania energii G_{II} odznacza się powierzchnia rozdziału tytan-kompozyt, w której jako przygotowanie powierzchni zastosowano obróbkę fosforanowo-fluorkową. Pośrednie wartości G_{II} wykazuje stop 2024-T3 z przygotowaniem powierzchni poprzez anodowanie w kwasie siarkowym.

W kolejnym etapie badań odporności na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pękania dokonano analizy charakterystycznych cech morfologicznych powierzchni me-

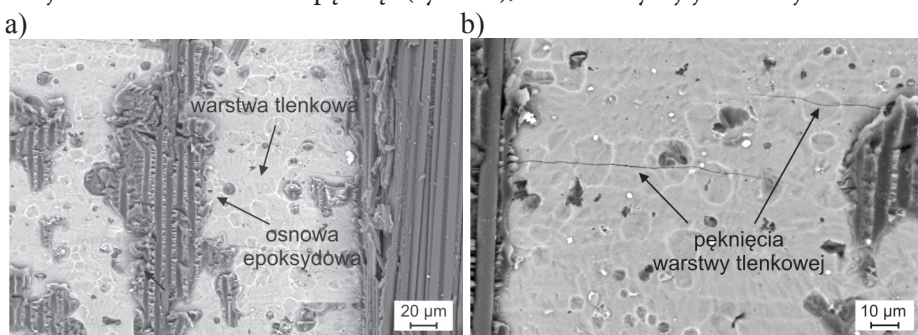
talu dla badanych układów na obszarze pękania. Przeprowadzone obserwacje morfologii wskazują również na znaczące różnice w mechanizmie rozwarstwienia w zależności od sposobu przygotowania powierzchni.

Analiza powierzchni stopu aluminium 2024-T3 poddanego anodowaniu w kwasie chromowym wskazuje, że proces zniszczenia ma charakter dekohezji w kompozycie (rys. 39). Jedynie w bardzo nielicznych miejscach odnotowano występowanie odsłoniętej powierzchni warstwy tlenkowej. Fraktografia obszaru zniszczenia wskazuje na typowe i charakterystyczne formy zniszczenia dla materiałów kompozytowych z obecnością odcisków włókien wzmacniających i pękaniem osnowy epoksydowej (rys. 39a, b). Świadczy to o silnym połączeniu adhezyjnym warstwa tlenkowa-kompozyt włóknisty.



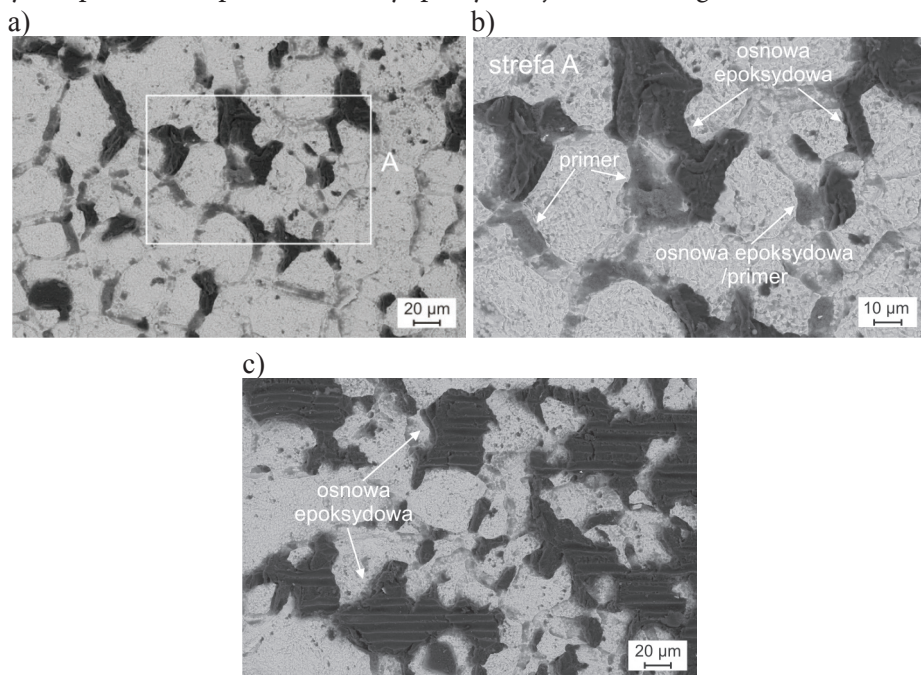
Rys. 39. Morfologia powierzchni stopu aluminium 2024-T3 poddanej anodowaniu w kwasie chromowym w obszarze zniszczenia po badaniach odporności na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pękania

W przypadku powierzchni stopu aluminium 2024-T3 poddanej obróbce anodowania w kwasie siarkowym przeprowadzone obserwacje wskazują na mieszany adhezyjno-kohezyjny mechanizm zniszczenia. W obszarze zniszczenia dominują obszary z widoczną odsłoniętą powierzchnią metalu – warstwą tlenkową (rys. 40). Widoczne są również obszary z obecnością żywicy epoksydowej na powierzchni. W warstwie tlenkowej odnotowano obecność pęknięć (rys. 40b), co świadczy o jej znacznej kruchości.



Rys. 40. Morfologia powierzchni stopu 2024-T3 poddanej anodowaniu w kwasie siarkowym w obszarze zniszczenia po badaniach odporności na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pękania

Morfologia powierzchni tytanu po przeprowadzonych testach odporności na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pękania wskazuje również na mechanizm mieszany (rys. 41). Na powierzchni tytanu odnotowano obszary niepokryte materiałem osnowy oraz obszary z pozostałościami osnowy epoksydowej. Tak jak w przypadku odporności na rozwarstwienie w warunkach I sposobu pękania odnotowano charakterystyczne pozostałości primeru/osnowy epoksydowej w obszarach granic ziaren.



Rys. 41. Morfologia powierzchni tytanu w obszarze zniszczenia po badaniach odporności na rozwarstwienie w warunkach II sposobu pękania

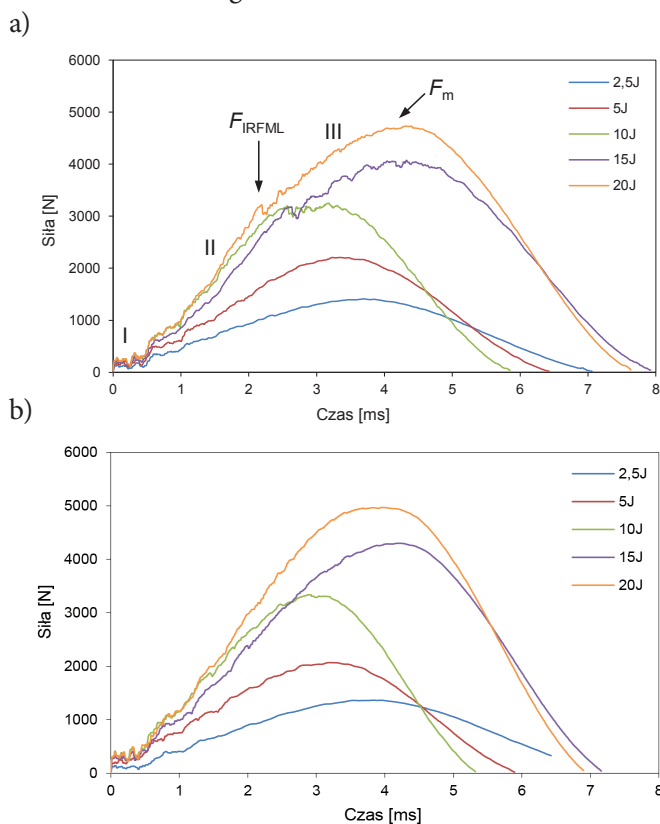
Podsumowując, największą odpornością na rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt w warunkach I i II sposobu pękania cechuje się powierzchnia stopu aluminium 2024-T3 z warstwą tlenkową wytworzoną w procesie anodowania w kwasie chromowym. Dekohezja następuje w obszarze kompozytu na powierzchni rozdziału włókno osnowa z dalszym pękaniem osnowy kompozytu włóknistego. Świadczy to o bardzo wysokiej wytrzymałości połączenia adhezyjnego metal-kompozyt. Natomiast dla stopu 2024-T3 poddanego procesowi anodowania w kwasie siarkowym i powierzchni tytanu po obróbce fosforanowo-fluorkowej uzyskano połączenie na powierzchni rozdziału metal-kompozyt o niższej odporności na rozwarstwienie, w którym charakter zniszczenia jest mieszany adhezyjno-kohezyjny.

13. Analiza zniszczenia powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym

Powierzchnia rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych ma bardzo istotne znaczenie w procesie ich zniszczenia pod wpływem obciążeń dynamicznych. W prowadzonych badaniach własnych analizowano laminaty FML na bazie stopu aluminium 2024-T3, którego powierzchnię przygotowano poprzez proces anodowania w kwasie chromowym oraz tytanu cpTi po obróbce fosforanowo-fluorkowej, w których międzywarstwy stanowił kompozyt o osnowie polimerowej wzmacniany włóknami węglowymi (AIC, TiC).

13.1. Charakterystyka zależności siła-czas

Na rysunku 42 przedstawiono charakterystyczne zależności siła-czas ($F-t$) badanych laminatów w zależności od energii uderzenia.



Rys. 42. Reprezentatywne krzywe zależności siła-czas dla laminatów metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym: (a) stop 2024-T3 anodowany w kwasie chromowym; (b) Ti po obróbce fosforanowo-fluorkowej

Zależności siła-czas dla laminatów metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym dostarczają cennych informacji o możliwej charakterystyce zniszczenia w tym także powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Na przedstawionych krzywych ($F-t$) odnotować można charakterystyczne etapy oraz punkty, w których zachodzą istotne zmiany związane ze zniszczeniem laminatów FML.

Zgodnie z zaproponowanym przez autora podziałem na trzy typy zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych w wyniku obciążeń dynamicznych przedstawionym w rozdziale 5, laminaty cpTi-kompozyt epoksydowy-węglowy (TiC) można zakwalifikować do I typu niezależnie od poziomu energii obciążenia dynamicznego. Zniszczeniu ulega struktura laminatu. Nie zaobserwowano pęknięć dolnej warstwy metalu (nie poddanej obciążeniu dynamicznemu).

Laminaty metalowo-włókniste stop aluminium 2024-T3-kompozyt epoksydowo-węglowy (AlC) w zakresie energii obciążenia do 10 J możemy zaliczyć do typu I, natomiast dla energii od 10 J do typu II. W badanych laminatach przy poziomie energii obciążenia dynamicznego 10 J następuje zniszczenie struktury laminatu oraz pękanie dolnej warstwy metalu (aluminium) nie poddanej bezpośredniemu oddziaływaniu węgelnika.

Przeprowadzając analizę w aspekcie możliwych, charakterystycznych etapów i form zniszczenia dla laminatów metalowo-włóknistych należy rozpatrywać głównie część wzrastającą zależności siła-czas do osiągnięcia maksymalnego obciążenia.

W początkowym etapie obciążania FML przez oddziaływujący węgelnik (I, rys. 42) nie obserwowano widocznych zewnętrznych zmian w laminacie (nieznaczne oscylacje siły – drgania). Nie można jednak wykluczyć inicjacji pęknięć w strukturze laminatu, a w szczególności na powierzchni rozdziału włókno węglowe-osnowa epoksydowa. Podczas dalszego wzrostu siły w czasie (II, rys. 42) następuje powstawanie nowych, bądź rozwój już istniejących pęknięć na powierzchni rozdziału włókno węglowe-osnowa. Na tym etapie zachodzi również inicjacja rozwarstwień w dwóch charakterystycznych obszarach. Pierwszy z nich stanowi powierzchnia rozdziału pomiędzy poszczególnymi warstwami kompozytu o różnym ukierunkowaniu kątowym włókien węglowych. Natomiast drugi obszar związany jest z powierzchnią rozdziału metal-kompozyt.

Następujące dalsze znaczące zniszczenie jest związane z pękaniem włókien wzmacniających, propagacją rozwarstwień pomiędzy warstwami kompozytu oraz rozwarstwieniami na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Charakterystyczny znaczący spadek siły w czasie (rys. 42) odnotowany jedynie w laminatach typu AlC dla obciążeń dynamicznych o energii 10 J, 15 J i 20 J może stanowić o odporności na obciążenia dynamiczne (punkt F_{IRFML}). Po osiągnięciu F_{IRFML} prawdopodobieństwo zniszczenia znacznie wzrasta i może przybierać różnorodne formy, m.in. inicjację pęknięcia dolnej warstwy metalu, znaczny rozwój rozwarstwień oraz pękanie włókien w poszczególnych warstwach kompozytu.

W etapach oddziaływania węgelnik-laminat (III, rys. 42) obserwuje się kolejne oscylacje siły w czasie obciążenia dynamicznego (do osiągnięcia siły maksymalnej F_m)

co świadczy o dalszym katastroficznym rozwoju zniszczenia poprzez degradację struktury laminatu z krytycznym rozwojem delaminacji i pęknięć dolnej warstwy aluminium, łączeniem się ze sobą lokalnych uszkodzeń oraz przełamywaniem poszczególnych warstw kompozytowych.

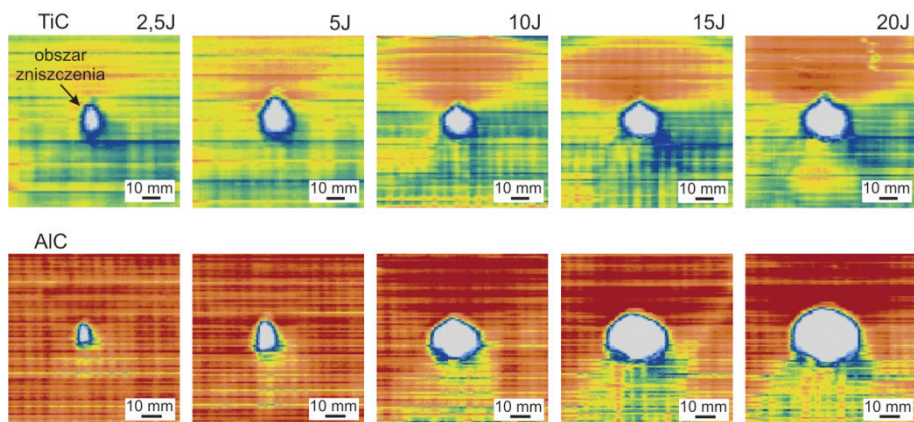
Natomiast w przypadku laminatów TiC charakterystyka przebiegu $F-t$ w zakresie wszystkich zastosowanych energii obciążenia dynamicznego (rys. 42b) wskazuje na zniszczenie struktury laminatu (rozwarstwienia, zniszczenie powierzchni rozdziału włókno-osnowa oraz powierzchni rozdziału metal-kompozyt) bez widocznego pęknięcia dolnej warstwy metalu.

Po osiągnięciu F_m dla wszystkich badanych laminatów metalowo-włóknistych odnotowuje się łagodny przebieg części opadającej krzywej siła-czas, co wskazuje na wycofywanie się węgelnika.

Przedstawione charakterystyki ($F-t$) wskazują na bardzo wysoką odporność doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych na obciążenia dynamiczne, w szczególności laminatów tytan-kompozyt z włóknami węglowymi, potwierdzając ochronną rolę warstw metalu.

13.2. Obszar zniszczenia w laminatach metalowo-włóknistych

Na rysunku 43 przedstawiono charakterystyczne obszary zniszczenia doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych (obrazowanie typu C-scan, metoda TTPA) poddanych obciążeniom dynamicznym z niską prędkością w zależności od zastosowanej energii obciążenia oraz rodzaju laminatu.

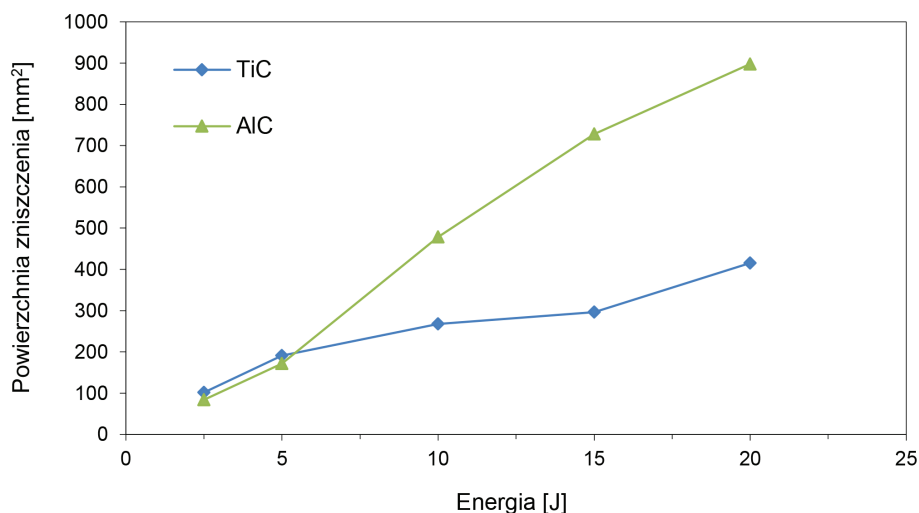


Rys. 43. Obszar zniszczenia laminatów AIC i TiC poddanych obciążeniom dynamicznym o energii 2,5 J, 5 J, 10 J, 15 J i 20 J; badania ultradźwiękowe TTPA – obrazowanie C-scan

Na podstawie przedstawionych map C-scan obszaru zniszczenia laminatów można stwierdzić, że zniszczenie jest zlokalizowane w części środkowej, w miejscu oddziały-

wania włóknika. Przeprowadzone badania nieniszczące wskazują, że główną formą zniszczenia są rozwarstwienia. Kształt zniszczenia dla wszystkich badanych laminatów metalowo-włóknistych zbliżony jest do okrągłego, bez wyraźnego, jak w przypadku klasycznych laminatów wzmacnianych włóknami, uprzywilejowanego kierunku i kształtu zniszczenia. Należy jednak zwrócić uwagę, że obrazowanie C-scan stanowi „rzut z góry” i zniszczenie jest superpozycją wszystkich wykrywalnych rozwarstwień w analizowanym obszarze laminatu metalowo-włóknistego.

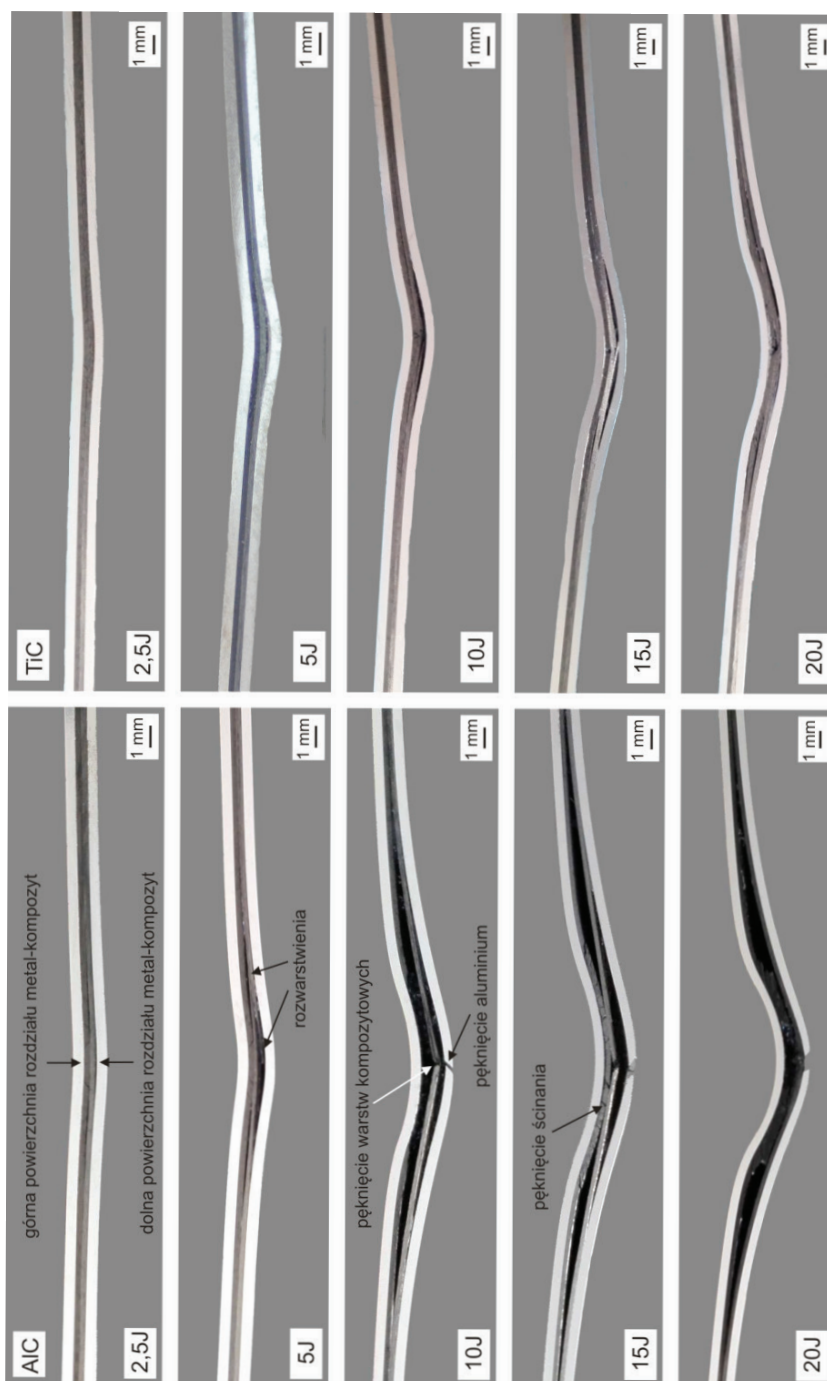
Wielkość obszaru zniszczenia w zależności od energii obciążenia dynamicznego dla badanych laminatów FML przedstawiono na rysunku 44.



Rys. 44. Wielkość obszaru zniszczenia w zależności od energii obciążenia dynamicznego dla badanych laminatów metalowo-włóknistych

Analizując wpływ energii obciążenia dynamicznego na wielkość obszaru zniszczenia laminatów można stwierdzić, że wraz ze wzrostem energii obciążenia dynamicznego w zakresie 2,5–20 J następuje wzrost powierzchni zniszczenia. Mniejszą powierzchnią zniszczenia charakteryzują się laminaty metalowo-włókniste z warstwami tytanowymi w porównaniu do laminatów z warstwami aluminiowymi. Ponadto przyrost powierzchni zniszczenia dla laminatów AlC jest znacznie większy (począwszy od energii obciążenia dynamicznego 5 J) w stosunku do laminatów typu TiC. Dla niskich energii obciążenia dynamicznego tj. 2,5 J i 5 J wielkość obszaru zniszczenia dla badanych grup laminatów jest bardzo zbliżona.

W celu zobrazowania zniszczenia badanych laminatów metalowo-włóknistych podanych obciążeniom dynamicznym o niskiej prędkości na rysunku 45 przedstawiono reprezentatywne przekroje poprzeczne laminatów w miejscu oddziaływania włóknika.



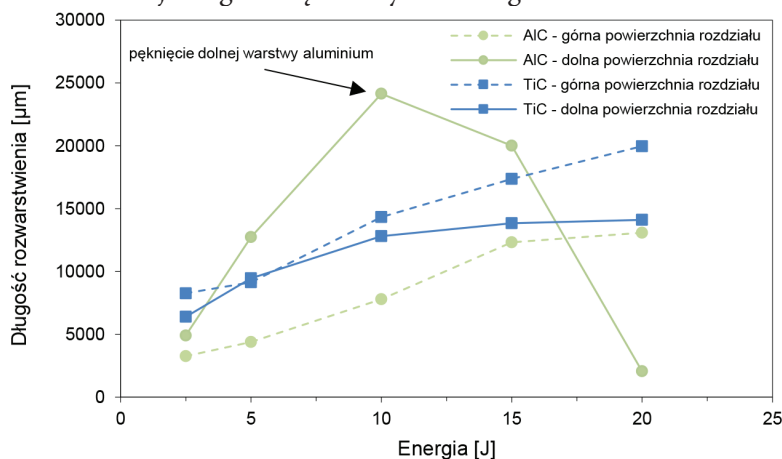
Rys. 45. Przekroje poprzeczne laminatów metalowo-włóknistych w miejscu oddziaływania węgelnika

Przeprowadzone obserwacje przekrojów poprzecznych wskazują na plastyczne odkształcenie laminatów (warstw metalu), a jako formy zniszczenia wyróżnić można pęknięcia (osnowy) w poszczególnych warstwach kompozytu włóknistego, pękanie włókien (przelamanie warstw kompozytowych) przy wyższych energiach obciążenia dynamicznego oraz rozwarstwienia pomiędzy poszczególnymi warstwami kompozytu. Istotnym z punktu widzenia celu i zakresu badań w niniejszej pracy są rozwarstwienia na powierzchni rozdziału pomiędzy kompozytem włóknistym a górną i dolną warstwą metalu.

Analiza makroskopowa przekrojów poprzecznych w miejscu oddziaływania węgelnika wskazuje, że praktycznie dla wszystkich badanych grup laminatów w zakresie energii 2,5–20 J wraz ze wzrostem energii obciążenia dynamicznego następuje wzrost zniszczenia, odznaczający się degradacją struktury kompozytu włóknistego stanowiącego międzywarstwę w laminatach FML, poprzez pękanie warstw kompozytowych oraz intensywny rozwój rozwarstwień. Dla badanych laminatów metalowo-włóknistych odnotowano również wzrost odkształcenia plastycznego wraz ze wzrostem energii obciążenia dynamicznego. Należy również zauważyć, że dla laminatów poddanych obciążeniu dynamicznemu z energią 10 J, 15 J i 20 J widoczne są charakterystyczne pęknięcia dolnej warstwy aluminium. W pozostałych laminatach nie zaobserwowano pęknięć warstw metalu. Obserwacje te są zgodne z analizą charakterystycznych zależności siła-czas.

Przeprowadzone analizy materiałowe badanych laminatów metalowo-włóknistych z wykorzystaniem SEM (przekroje poprzeczne) pozwoliły na pełną analizę obszarów zniszczenia, w szczególności powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

Na rysunku 46 przedstawiono zależność długości rozwarstwień na poszczególnych powierzchniach rozdziału pomiędzy górną warstwą metalu a międzywarstwą kompozytową oraz pomiędzy międzywarstwą kompozytową a dolną warstwą metalu w zależności od zastosowanej energii obciążenia dynamicznego.



Rys. 46. Długość rozwarstwień na powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla laminatów ALC i TiC w górnym i dolnym obszarze powierzchni rozdziału

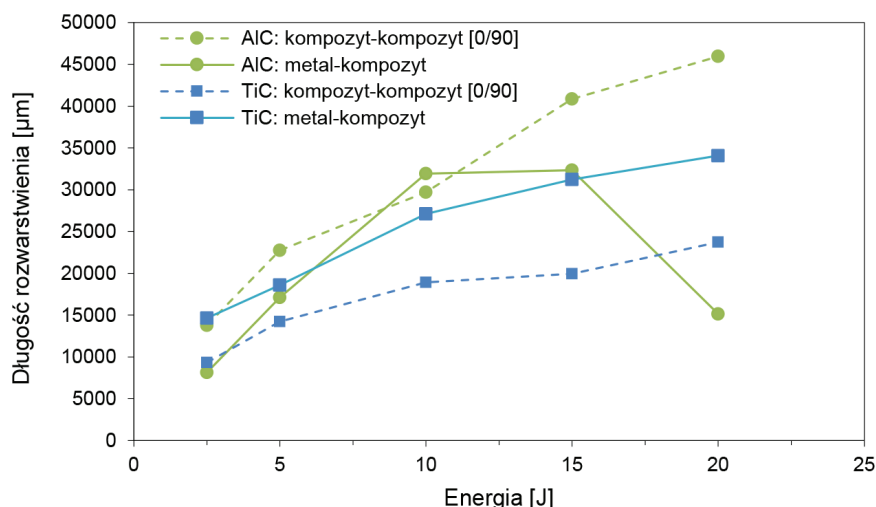
Analiza długości rozwarstwień na powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla laminatów ALC i TiC wskazuje na różnice w zależności od zastosowanej energii obciążenia dynamicznego, rodzaju laminatu oraz lokalizacji powierzchni rozdziału metal-kompozyt (górną i dolną powierzchnię rozdziału metal-kompozyt). Generalnie można stwierdzić, że wraz ze wzrostem energii obciążenia dynamicznego wzrasta długość rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla obu grup badanych laminatów. Jakkolwiek w przypadku lamiantu ALC na dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla energii powyżej 10 J następuje spadek długości rozwarstwienia.

Analizując długość rozwarstwienia dla laminatu ALC można zaobserwować znaczące różnice pomiędzy długością rozwarstwienia na górnej i dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Długość rozwarstwienia na dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt jest większa w porównaniu z długością rozwarstwienia na górnej powierzchni rozdziału do energii 15 J. Maksymalne rozwarstwienie występuje przy energii 10 J, a dla wyższych energii obciążenia dynamicznego obserwowany jest jego znaczący spadek. Prawdopodobnie spowodowane jest to pojawieniem się pęknięcia dolnej warstwy aluminium przy energii 10 J, które dla wyższych energii obciążenia dynamicznego (15 J i 20 J) ulega znacznemu rozwojowi.

W przypadku laminatów TiC odnotowuje się również istotne różnice w długości rozwarstwień na powierzchni rozdziału metal-kompozyt w zależności od jej lokalizacji. W przeciwieństwie do laminatów ALC, wielkość rozwarstwienia na dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach TiC jest mniejsza w porównaniu do długości rozwarstwienia na górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Intensywność wzrostu długości rozwarstwień dla obu powierzchni rozdziału do zakresu energii 10 J jest zbliżona. Natomiast powyżej tej wartości przyrost długości rozwarstwienia na dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt jest znacząco mniejszy (stabilizacja).

Porównując wpływ rodzaju laminatów metalowo-włóknistych oraz lokalizację powierzchni rozdziału na długość rozwarstwień można stwierdzić, że długość rozwarstwień na górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt jest znacząco większa dla laminatów TiC w porównaniu do ALC w całym zakresie badanych energii obciążenia dynamicznego. Analizując dolną powierzchnię rozdziału metal-kompozyt dla laminatów TiC i ALC w zakresie energii obciążenia dynamicznego do 15 J długość rozwarstwienia jest większa dla ALC w porównaniu do TiC. Dla energii 2,5 J długość rozwarstwienia jest zbliżona w obu rodzajach laminatów.

Na rysunku 47 przedstawiono zestawienie długości rozwarstwień na powierzchni rozdziału pomiędzy warstwami [0/90] kompozytu włóknistego oraz sumę długości rozwarstwień na poszczególnych powierzchniach rozdziału metal-kompozyt w zależności od energii obciążenia dynamicznego.



Rys. 47. Porównanie sumy długości rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt w stosunku do rozwarstwienia na powierzchni rozdziału kompozyt-kompozyt [0/90] dla badanych laminatów metalowo-włóknistych

Na podstawie przedstawionych zależności (rys. 47) można stwierdzić, że wraz ze wzrostem energii obciążenia dynamicznego wzrasta długość rozwarstwienia na powierzchni rozdziału pomiędzy poszczególnymi warstwami kompozytu włóknistego [0/90]. Dla laminatów AIC długość rozwarstwienia na powierzchni rozdziału pomiędzy warstwami kompozytowymi jest znacznie większa w porównaniu do laminatu TiC. Przeprowadzona analiza sumarycznej długości rozwarstwienia na poszczególnych powierzchniach rozdziału w laminatach TiC wskazuje, że wielkość rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt jest większa w porównaniu do wielkości rozwarstwienia na powierzchni rozdziału pomiędzy warstwami kompozytu. Natomiast w przypadku laminatów AIC suma długości rozwarstwienia na poszczególnych powierzchniach rozdziału metal-kompozyt jest mniejsza w porównaniu do długości rozwarstwienia na powierzchni rozdziału pomiędzy warstwami kompozytu włóknistego. Należy jednak podkreślić, że ocena długości rozwarstwienia dla tego laminatu metalowo-włóknistego jest utrudniona ze względu na znaczną degradację struktury laminatu oraz powstające pęknięcia dolnej warstwy metalu.

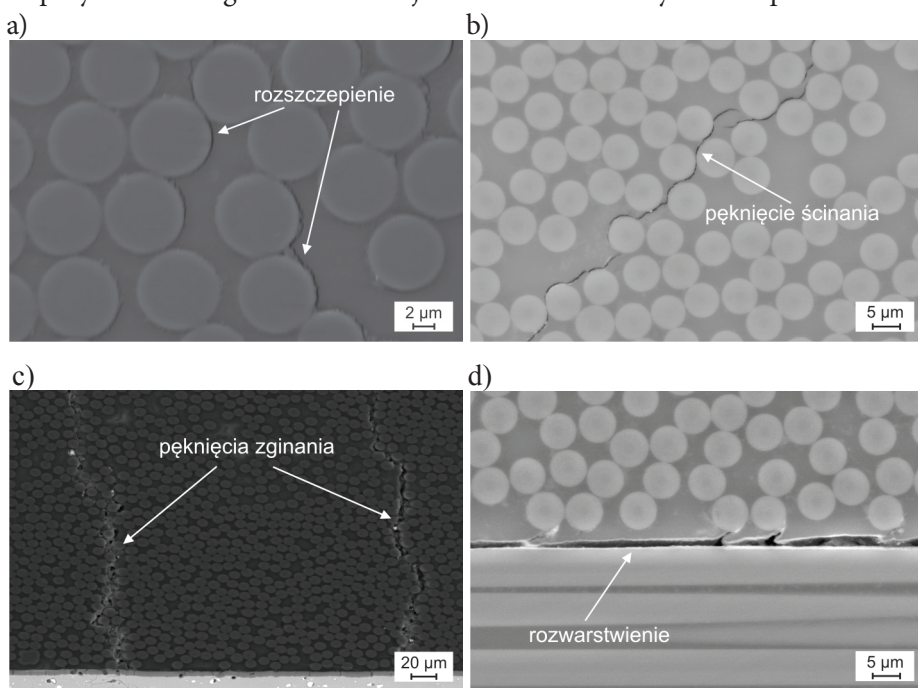
13.3. Charakterystyka zniszczenia międzywarstw kompozytu włóknistego

Proces zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych jest bardzo złożony i niezwykle trudny do systematycznego opisu. Charakterystyka zniszczenia FML związana jest głównie z procesami zniszczenia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, zniszczeniem kompozytu włóknistego stanowiącego międzywarstwy w laminacie oraz procesami zniszczenia metalu. Właściwości poszczególnych komponentów, osnowy i włókien

wzmacniających oraz powierzchni rozdziału metal-kompozyt mogą wpływać istotnie na wartość energii progowej lub naprężeń inicjujących różne formy zniszczenia spowodowane obciążeniami dynamicznymi.

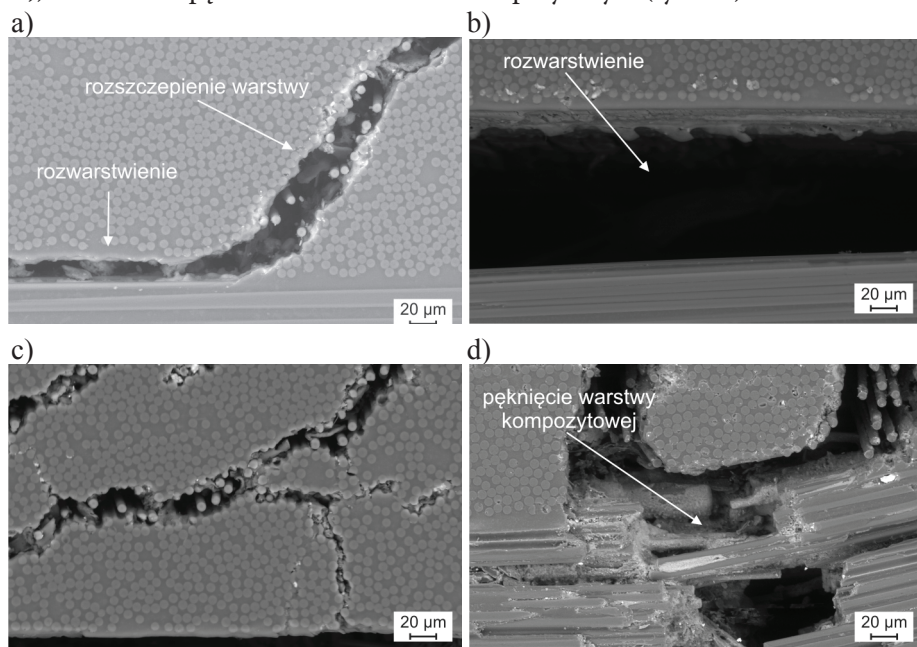
Przeprowadzone analizy materiałowe w obszarze międzywarstw kompozytowych wskazują, że do głównych form zniszczenia struktury kompozytowej należą charakterystyczne pęknięcia na powierzchni rozdziału włókno-osnowa (rozszczepienia), pęknięcia włókien wzmacniających, przełamania warstw kompozytowych oraz rozwarstwienia na powierzchni rozdziału pomiędzy warstwami kompozytowymi [0/90] o różnym ukierunkowaniu włókien wzmacniających.

Obserwacje mikrostruktury warstw kompozytu włóknistego (rys. 48a) przy niskich energiach obciążenia dynamicznego tj. 2,5 J wskazują na występowanie w górnej warstwie kompozytu charakterystycznych pęknięć – rozszczepień (ang. *splitting*) na granicy rozdziału włókno-osnowa oraz pęknięć (rys. 48b) przebiegających po granicy rozdziału włókno-osnowa pod kątem 45° (pęknięcia ścinania). Natomiast w dolnej warstwie kompozytowej zaobserwowano obecność pęknięć poprzecznych do powierzchni metalu (pęknięcia zginania) przebiegających po granicy rozdziału włókno-osnowa (rys. 48c). Pomiędzy poszczególnymi warstwami kompozytowymi o różnym ukierunkowaniu włókien wzmacniających [0/90] występują rozwarstwienia (rys. 48d). Zniszczenie struktury kompozytu włóknistego zlokalizowane jest w obszarze oddziaływania impaktora.



Rys. 48. Charakterystyczne formy zniszczenia w międzywarstwach kompozytowych laminatów metalowo-włóknistych; (a) rozszczepienia na powierzchni rozdziału włókno-osnowa, (b) pęknięcie ścinania, (c) pęknięcie zginania, (d) rozwarstwienie pomiędzy warstwami kompozytowymi [0/90]

Wraz ze wzrostem energii obciążenia dynamicznego następuje zwiększenie stopnia degradacji międzywarstw kompozytu. Widoczny jest wzrost wielkości i liczby poszczególnych pęknięć, w tym powiększenie szczeliny pęknięć ścinania i ich rozszczepianie na całym przekroju warstwy (rys. 49a). Następuje również intensywny wzrost wielkości rozwarstwienia pomiędzy warstwami kompozytowymi o różnym ułożeniu kątowym włókien wzmacniających (rys. 49b). Charakterystycznym jest ponadto łączenie się poszczególnych form zniszczenia – pęknięć i rozwarstwień (rys. 49c). Przy najwyższych energiach obciążenia dynamicznego (20 J) odnotowano pękanie na wskroś warstw kompozytowych (rys. 49d).



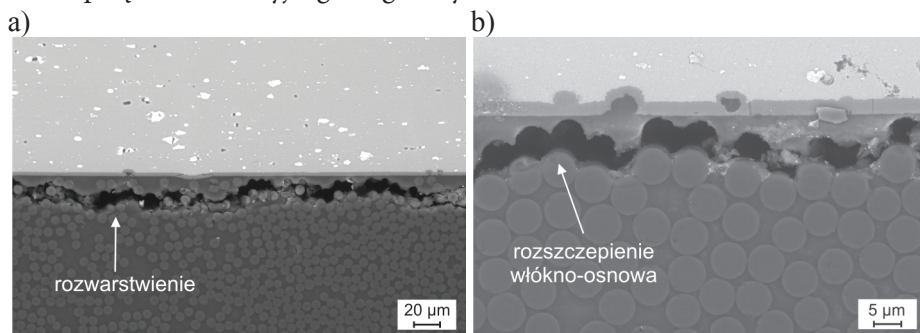
Rys. 49. Charakterystyczne formy zniszczenia w międzywarstwach kompozytu przy wyższych energiach obciążenia dynamicznego (10–20 J): (a) rozszczepienie warstwy kompozytowej – pęknięcia ścinania, (b) rozwarstwienie, (c) siatka pęknięć, (d) pękanie na wskroś warstwy kompozytowej

13.4. Charakterystyka zniszczenia powierzchni rozdziału metal-kompozyt

Analiza charakterystyki zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt wskazuje na występowanie różnic w badanych laminatach w zależności od zastosowanej energii obciążenia dynamicznego, rodzaju laminatu oraz sposobu przygotowania powierzchni metalu, który miał na celu otrzymanie korzystnych właściwości adhezyjnych w układzie metal-kompozyt. Poniżej przedstawiono szczegółową charakterystykę zniszczenia doświadczalnych laminatów AlC oraz TiC poddanych obciążeniom dynamicznym o niskiej prędkości w zakresie energii 2,5–20 J.

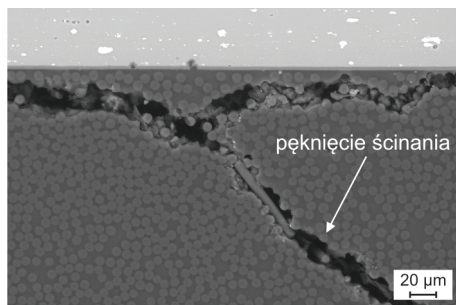
Laminaty AIC

Procesy zniszczenia powierzchni rozdziału metal-kompozyt w przypadku wszystkich badanych laminatów dotyczą zarówno górnej jak i dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt a obszar zniszczenia jest zlokalizowany w strefie oddziaływania węglenika. Analizując górną powierzchnię rozdziału metal-kompozyt odnotowano występowanie rozwarstwień, które we wszystkich przypadkach zlokalizowane są w warstwie kompozytu włóknistego, a nie bezpośrednio na granicy rozdziału pomiędzy warstwą tlenkową a primerem/osnową epoksydową (rys. 50a). Świadczy to o wysokiej wytrzymałości połączenia adhezyjnego na granicy rozdziału.



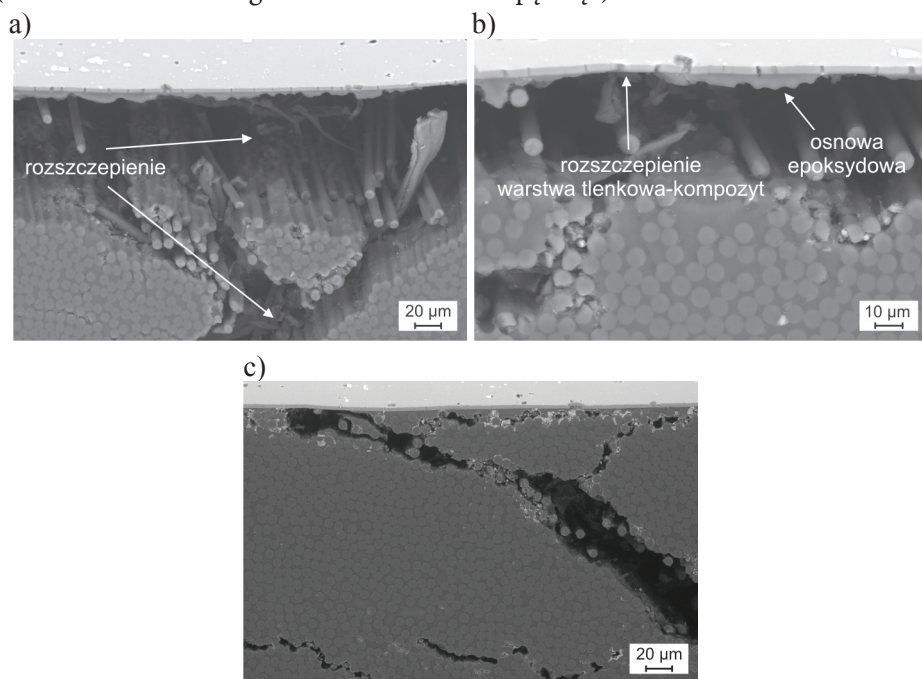
Rys. 50. Charakterystyczne formy zniszczenia w obszarze górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla laminatu AIC: (a) rozwarstwienie, (b) rozszczerzenie pomiędzy włóknem i osnową

W strefie rozwarstwienia widoczne są obszary osnowy z charakterystycznymi półkolami odpowiadającymi średnicy poszczególnych włókien węglowych (rys. 50b). Związane są one z odszczepianiem włókien wzmacniających od materiału osnowy, wskazując na przebieg rozwarstwienia bezpośrednio po granicach rozdziału osnowa epoksydowa-włókna węglowe. Obserwacje strefy zniszczenia oraz powierzchni rozdziału metal-kompozyt (rys. 51) wskazują, że rozwarstwienia na górnej powierzchni rozdziału mogą być nie tylko spowodowane bezpośrednim oddziaływaniem węglenika, ale również obecnością pęknięć ścinania i ich rozwojem do powierzchni rozdziału osnowa epoksydowa-warstwa tlenkowa.



Rys. 51. Rozwarstwienia i pęknięcia ścinania w obszarze górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt laminatu AIC

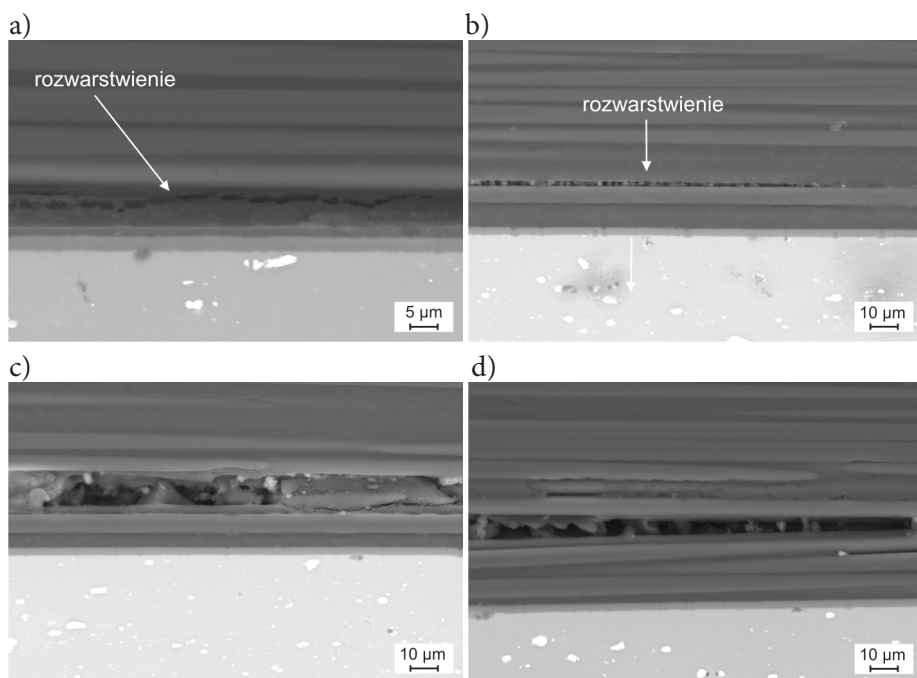
Przy wyższych poziomach energii obciążenia dynamicznego nie następują znaczące różnice w rodzajach form zniszczenia w obszarze górnej jak i dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt (rys. 52). Wraz ze wzrostem zastosowanego poziomu energii obciążenia dynamicznego obserwuje się większy stopień intensyfikacji zniszczenia (wzrost szerokości i długości rozwarstwień oraz pęknięć).



Rys. 52. Zniszczenie w obszarze górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla laminatu ALC przy wyższych energiach obciążenia dynamicznego (10–20 J)

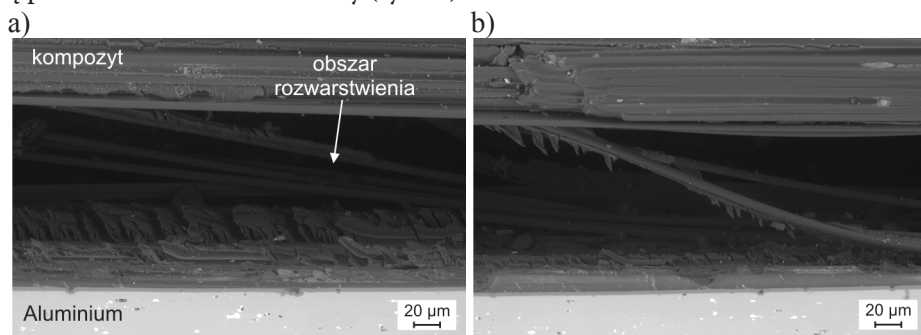
Przy energiach obciążenia 10 J, 15 J i 20 J, dla których następuje zniszczenie poprzez pęknięcia dolnej warstwy aluminium, można odnotować bardzo nieliczne odszczepianie fragmentów kompozytu bezpośrednio na granicy rozdziału pomiędzy warstwą tlenkową a primerem/osnową epoksydową (rys. 52a, b). Należy jednak zwrócić uwagę, że jest to najprawdopodobniej związane z intensyfikacją zniszczenia laminatu, a w szczególności międzywarstw kompozytu włóknistego. Rozwarstwienia znajdują się bowiem w strefie bezpośredniego oddziaływania wgłębnika i strefie dużego rozszczerzania górnej warstwy kompozytowej (pęknięć ścinania) rozwijających się do powierzchni rozdziału metal-kompozyt (rys. 52c).

Analizując dolną powierzchnię rozdziału metal-kompozyt laminatów ALC można również zaobserwować, że powstałe rozwarstwienia w wyniku obciążeń dynamicznych z energią 2,5–20 J lokalizują się także w kompozycie, a nie bezpośrednio na granicy rozdziału pomiędzy primerem/osnową epoksydową a warstwą tlenkową (rys. 52). Obserwacje dolnej powierzchni rozdziału wskazują również na odszczepianie włókien węglowych od materiału osnowy na powierzchni rozdziału (rys. 53).



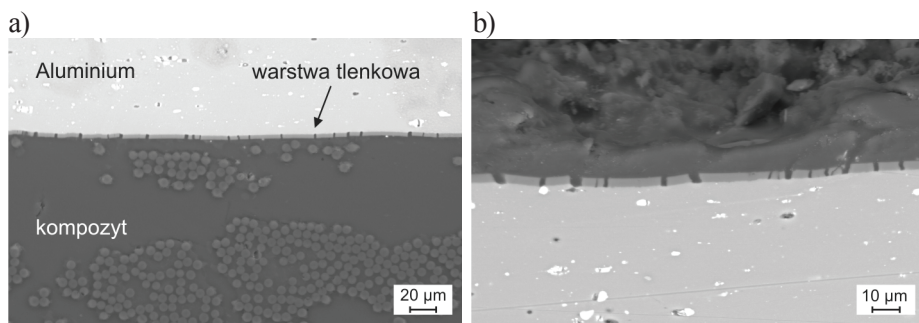
Rys. 53. Rozwarstwienia w obszarze dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt laminatu AIC

W dolej powierzchni rozdziału metal-kompozyt, w strefie rozwarstwienia widoczne jest charakterystyczne mostkowanie włókien wzmacniających, na których odnotowuje się pozostałości materiału osnowy (rys. 54).



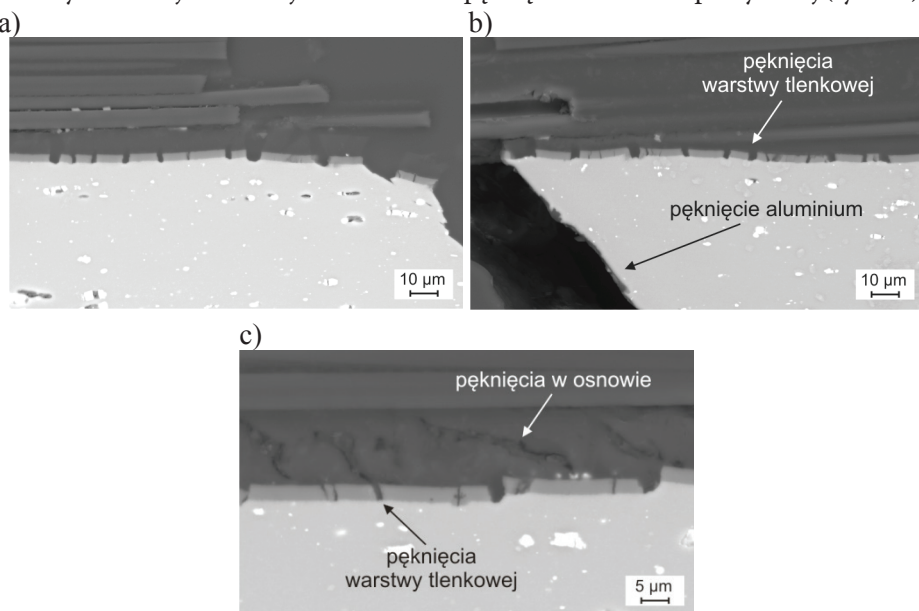
Rys. 54. Obszar rozwarstwienia na dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt laminatu AIC

Charakterystyczną formę zniszczenia stanowią pęknięcia warstwy tlenkowej otrzymanej w wyniku anodowania w kwasie chromowym. Obserwacje powierzchni rozdziału metal-kompozyt wskazują na obecność pęknięć poprzecznych warstwy tlenkowej zarówno w dolnej jak i górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt (rys. 55). Pęknięcia zlokalizowane są w bezpośrednim obszarze oddziaływania węgelnika.



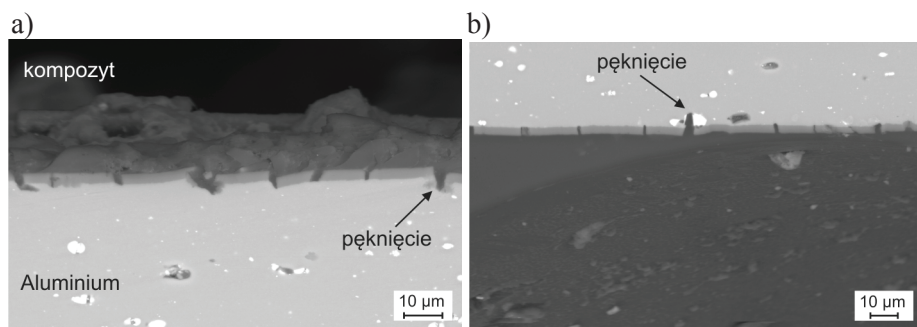
Rys. 55. Pęknięcia warstwy tlenkowej w górnej (a) i dolnej (b) powierzchni rozdziału metal-kompozyt w ALC

Wraz ze wzrostem energii uderzenia wzrasta liczba pęknięć w warstwie tlenkowej, zarówno w górnej jak i dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Dla niskich energii obciążenia dynamicznego pęknięcia warstwy tlenkowej są nieliczne oraz wąskie. Natomiast przy wyższych energiach obciążenia dynamicznego 10 J, 15 J, 20 J można zaobserwować zwiększenie liczby pęknięć poprzecznych a pęknięcia w warstwie tlenkowej w strefie oddziaływania węgelnika odznaczają się większą szerokością. Charakterystyczną formą zniszczenia laminatów ALC przy wyższych energiach obciążenia dynamicznego 10 J, 15 J, 20 J jest pękanie (na wskroś) dolnej warstwy metalu z degradacją warstwy tlenkowej w obszarze pęknięcia (rys. 56a, b). W obszarze tym widoczne są liczne poprzeczne pęknięcia warstwy tlenkowej o znacznej szerokości oraz pęknięcia w osnowie epoksydowej (rys. 56c).



Rys. 56. Pęknięcia warstwy tlenkowej w strefie pęknięcia dolnej warstwy aluminium

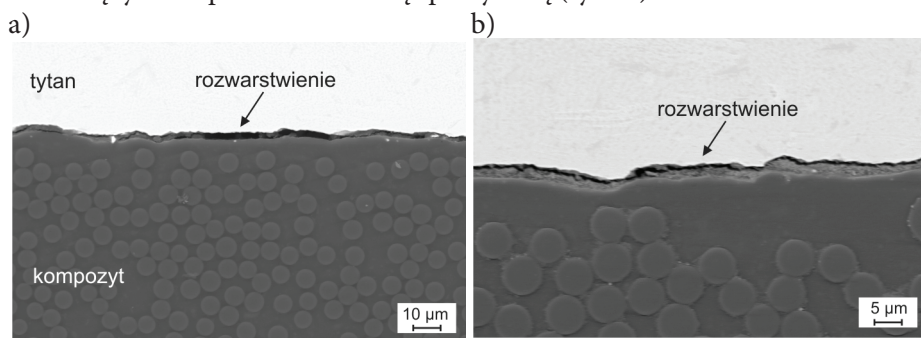
Zarówno w dolnej jak i górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt następuje propagacja pęknięć warstwy tlenkowej do warstwy aluminium (rys. 57).



Rys. 57. Pęknięcia warstwy tlenkowej z pęknięciami rozwijającymi się do warstwy aluminium; (a) dolna powierzchnia rozdziału metal-kompozyt, (b) górna powierzchnia rozdziału metal-kompozyt

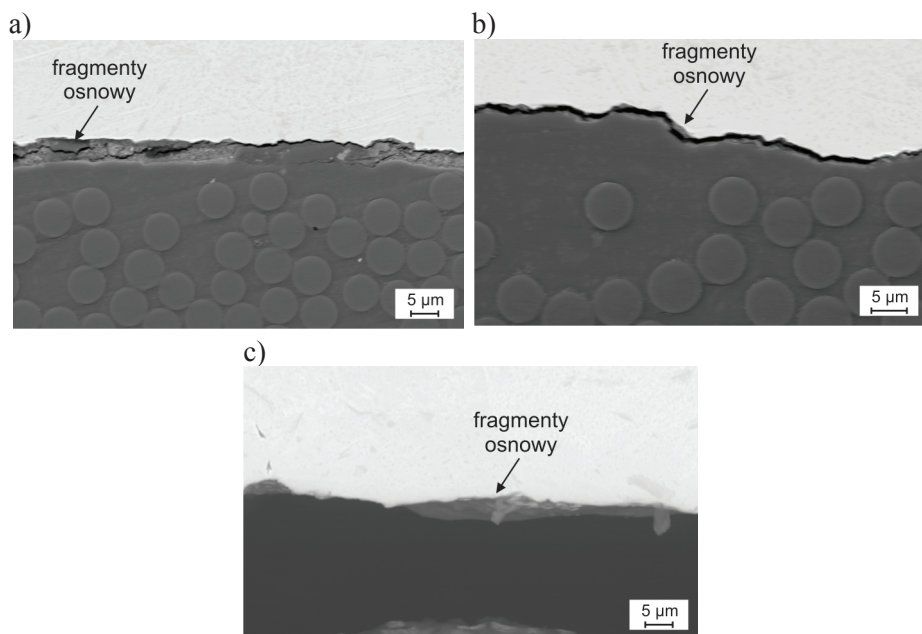
Laminaty TiC

W laminatach TiC poddanych obciążeniom dynamicznym w zakresie energii 2,5–20 J podobnie jak w laminatach AlC zniszczenie lokalizuje się w obszarze górnej jak i dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Analizując górną powierzchnię rozdziału metal-kompozyt jednoznacznie można stwierdzić, że widoczne rozwarstwienia w obszarze oddziaływania węgelnika przebiegają bezpośrednio na granicy rozdziału pomiędzy powierzchnią tytanu a primerem/osnową epoksydową (rys. 58).

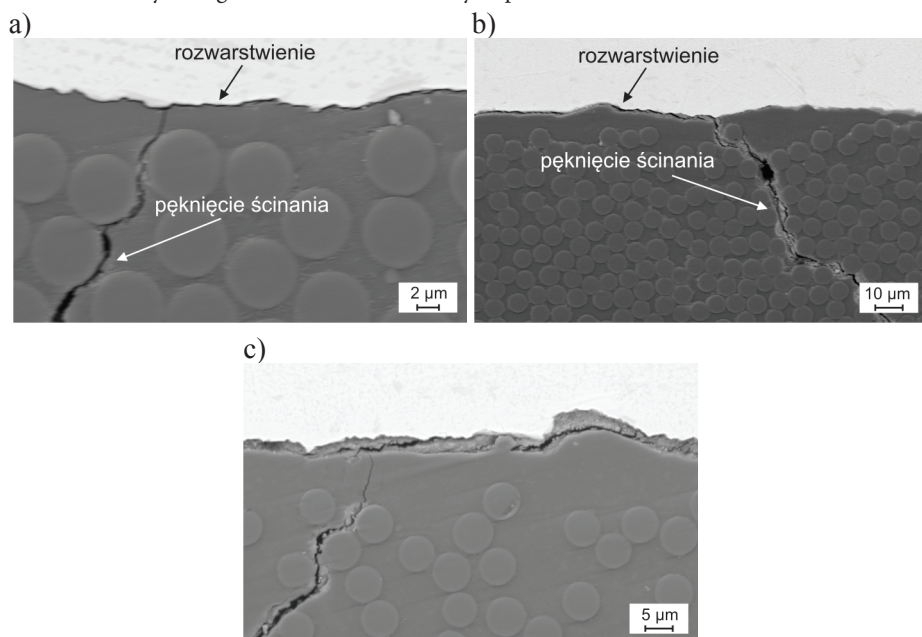


Rys. 58. Rozwarstwienia w obszarze górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla laminatu TiC

Przeprowadzone szczegółowe obserwacje granicy rozdziału tytan-kompozyt włóknisty w strefie rozwarstwienia (rys. 59) wskazują na obecność niewielkich fragmentów primeru/osnowy epoksydowej, co może być związane z otrzymaną topografią i morfologią powierzchni w wyniku obróbki fosforanowo-fluorkowej powierzchni tytanu i obecnością charakterystycznych zagłębień powstałych w wyniku wytrawienia na granicach ziaren. Rozwarstwienia na powierzchni rozdziału tytan-kompozyt mogą być inicjowane pod wpływem bezpośredniego oddziaływania węgelnika podczas obciążenia dynamicznego. Jednakże, w górnej powierzchni rozdziału, związane są także z pęknięciami ścinania, które przebiegają bezpośrednio do powierzchni rozdziału tytan-kompozyt i stanowią punkty inicjacji rozwarstwień na powierzchni rozdziału (rys. 60).



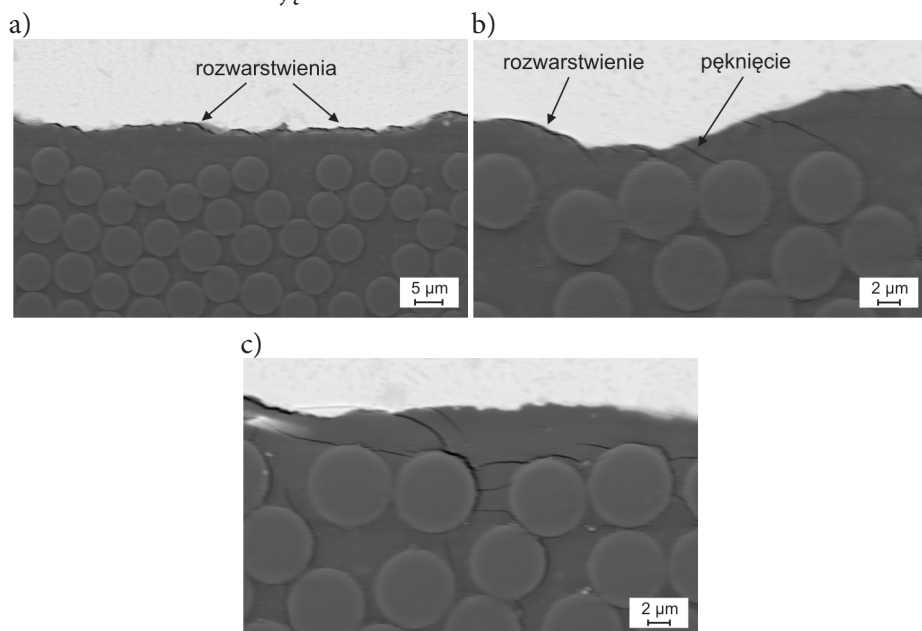
Rys. 59. Rozwarstwienia w obszarze górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt laminatu TiC z widocznymi fragmentami materiału osnowy na powierzchni metalu



Rys. 60. Rozwarstwienia i pęknięcia w górnej powierzchni rozdziału tytan-kompozyt

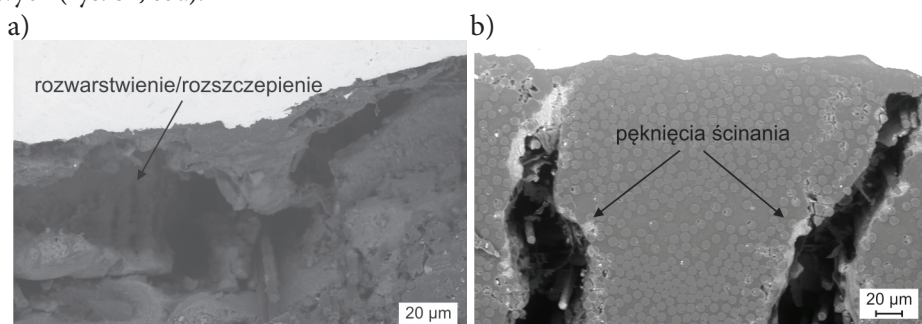
Przeprowadzone obserwacje powierzchni rozdziału tytan-kompozyt wskazują również, że bezpośrednio na granicy rozdziału następuje inicjacja pojedynczych pęknięć

osnowy oraz rozwarstwień (rys. 61a). Powstałe pęknięcia i rozwarstwienia rozwijają się do powierzchni rozdziału osnowa-włókno wzmacniające (rys. 61b). Na rysunku 61c przedstawiono złożony mechanizm zniszczenia związany z powierzchnią rozdziału tytan-kompozyt, pęknięciami w materiale osnowy oraz rozwarstwieniami na powierzchni rozdziału osnowa-włókno wzmacniające.



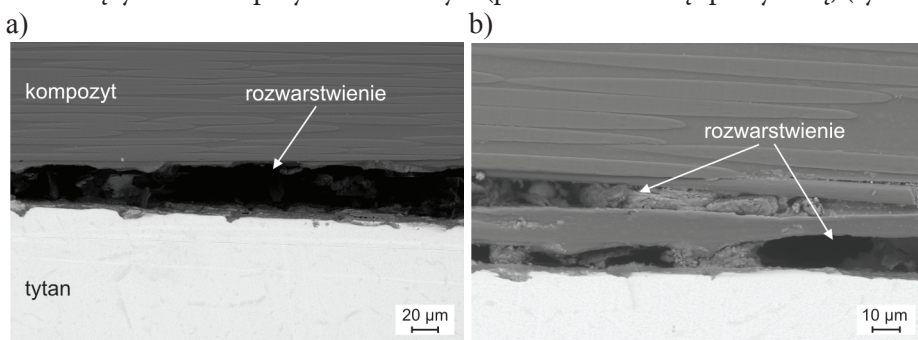
Rys. 61. Inicjacja pęknięć i rozwarstwień oraz ich rozwój na górnej powierzchni rozdziału tytan-kompozyt

Analizując wpływ energii obciążenia dynamicznego można stwierdzić, że tak jak w przypadku laminatów AlC, wraz ze wzrostem energii uderzenia następuje intensyfikacja rozwarstwień, pęknięć ścinania, które przybierają niejednokrotnie formę dużych rozszczepień warstwy kompozytowej oraz następują przełamania warstw kompozytowych (rys. 62, 63a).



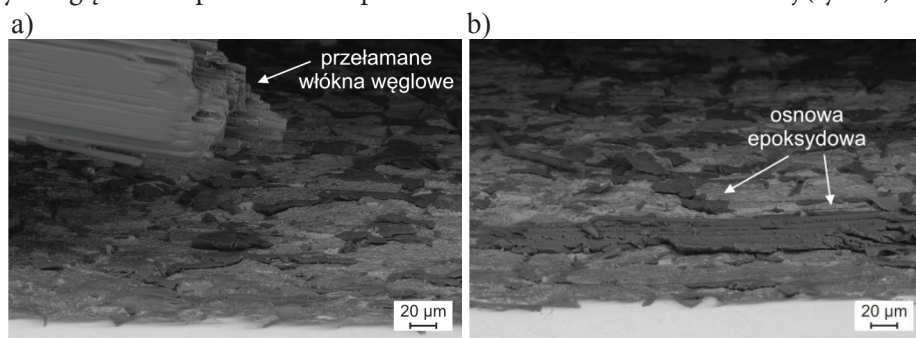
Rys. 62. Charakterystyczne formy zniszczenia: (a) rozwarstwienia-rozszczepienia, (b) pęknięcia ścinania w obszarze górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla laminatu TiC przy wyższych energiach uderzenia (10–20 J)

Analizując dolny obszar powierzchni rozdziału tytan-kompozyt odnotowano we wszystkich badanych laminatach niezależnie od zastosowanej energii obciążenia dynamicznego, lokalizację rozwarstwień bezpośrednio na granicy rozdziału pomiędzy powierzchnią tytanu a kompozytem włóknistym (primerem/osnową epoksydową) (rys. 63).



Rys. 63. Rozwarstwienia w obszarze dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt laminatu TiC

Na powierzchni tytanu w strefie oddziaływania węglownika widoczne są nieliczne obszary z pozostałością osnowy epoksydowej. Odznaczają się dobrą przyczepnością do powierzchni tytanu i zlokalizowane są głównie na granicach ziaren, w charakterystycznych zagłębieniach po trawieniu w procesie obróbki fosforanowo-fluorkowej (rys. 64).

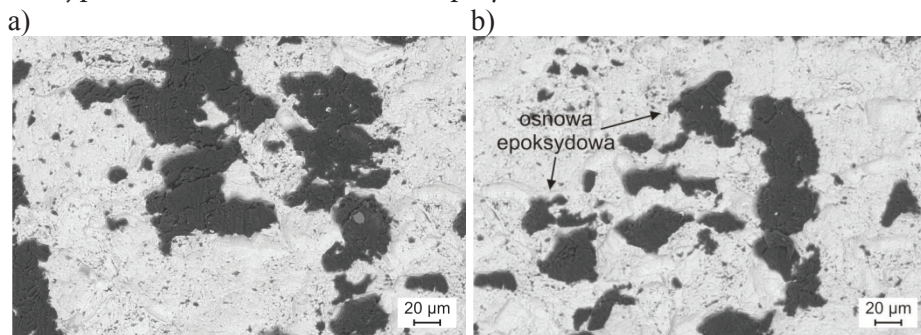


Rys. 64. Powierzchnia tytanu na dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla laminatu TiC z widocznym przełamaniem warstwy kompozytu włóknistego (a) i pozostałościami osnowy epoksydowej (b)

13.5. Analiza morfologii powierzchni metalu w obszarze zniszczenia

Prowadzone badania obejmowały również analizę powierzchni metalu laminatów metalowo-włóknistych z górnej i dolnej powierzchni rozdziału w obszarze oddziaływania węglownika. Należy podkreślić, że analizy możliwych zmian dotyczą jedynie bezpośredniej powierzchni metalu (warstw tlenkowych) z pominięciem kompozytu, który w miarę możliwości był mechanicznie i chemicznie usuwany z powierzchni. Na podstawie obserwacji mikroskopowych (rys. 65) stwierdzono, że dla laminatów TiC nie występują

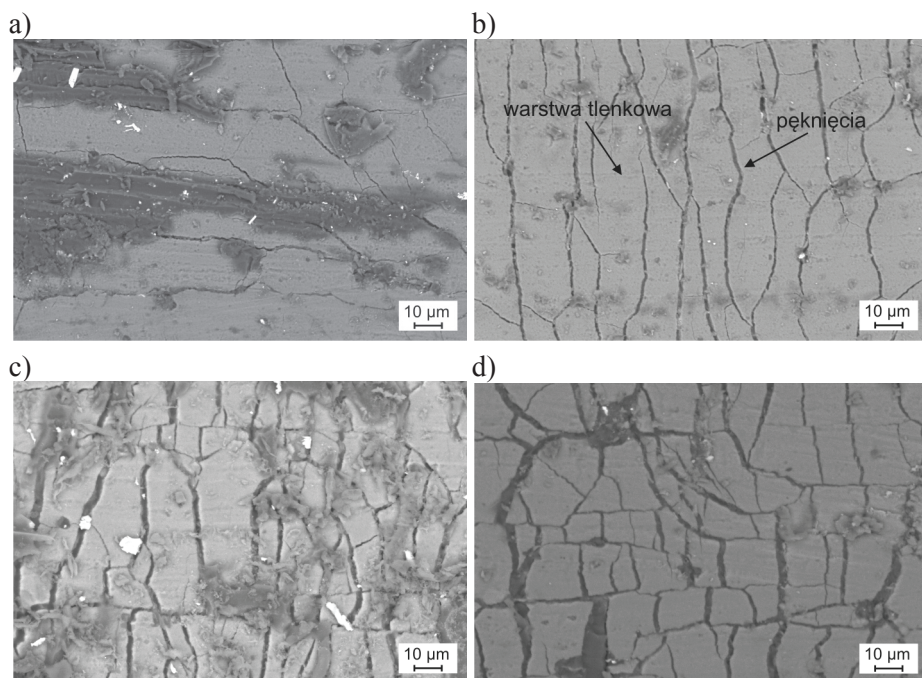
żadne istotne zmiany w morfologii powierzchni metalu bazowego, zarówno z górnej jak i dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt.



Rys. 65. Morfologia powierzchni tytanu w miejscu oddziaływania węglownika; (a) powierzchnia górna, (b) powierzchnia dolna

W przypadku laminatów typu ALC na powierzchni metalu z górnej jak i z dolnej powierzchni rozdziału odnotowano zasadnicze zmiany w morfologii powierzchni. Dotyczą one głównie warstwy tlenkowej otrzymanej na powierzchni aluminium w wyniku procesu anodowania w kwasie chromowym. Należy również zwrócić uwagę, że zmiany w morfologii warstw tlenkowych nie zostały odnotowane po procesie anodowania, wytwarzania laminatów oraz analizach strukturalnych przed badaniami odporności na obciążenia dynamiczne. Zmiany morfologii warstwy tlenkowej związane są z degradacją warstw tlenkowych – ich pękaniem w wyniku oddziaływania obciążeń dynamicznych z niską prędkością. Istotne różnice w morfologii pęknięć warstwy tlenkowej zaobserwowano w zależności od umiejscowienia warstwy aluminium (górna i dolna powierzchnia rozdziału metal-kompozyt).

Analizując dolną powierzchnię stopu aluminium 2024-T3 z wytworzoną warstwą tlenkową stwierdzono, że niezależnie od energii obciążenia dynamicznego w warstwie tlenkowej występują liczne pęknięcia (rys. 66). Pęknięcia warstwy tlenkowej zlokalizowane są w obszarze bezpośredniego oddziaływania węglownika lub w jego sąsiedztwie. Wraz ze wzrostem energii obciążenia następuje wzrost liczby pęknięć (rys. 66). Powstałe pęknięcia tworzą charakterystyczną gęstą siatkę przy wyższych energiach (od 10 J) obciążenia dynamicznego, (rys. 66b, c, d). Wraz ze wzrostem odległości od bezpośredniego miejsca uderzenia liczba pęknięć maleje, do zupełnego zaniku (rys. 67).

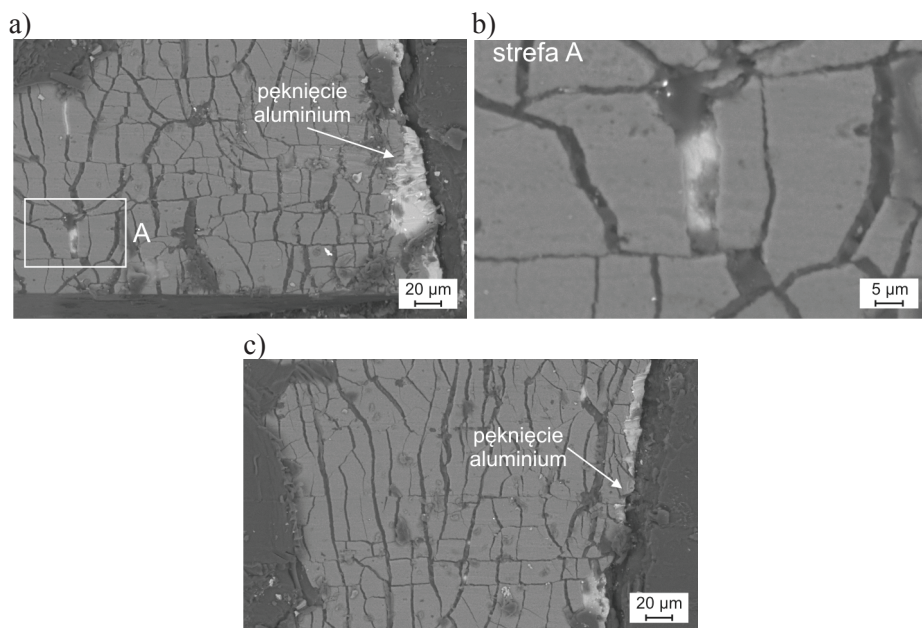


Rys. 66. Morfologia powierzchni warstwy tlenkowej na dolnej powierzchni rozdzielu aluminium-kompozyt w strefie oddziaływania węglownika dla energii obciążenia dynamicznego (a) 2,5 J; (b) 10 J; (c) 15 J; (d) 20 J



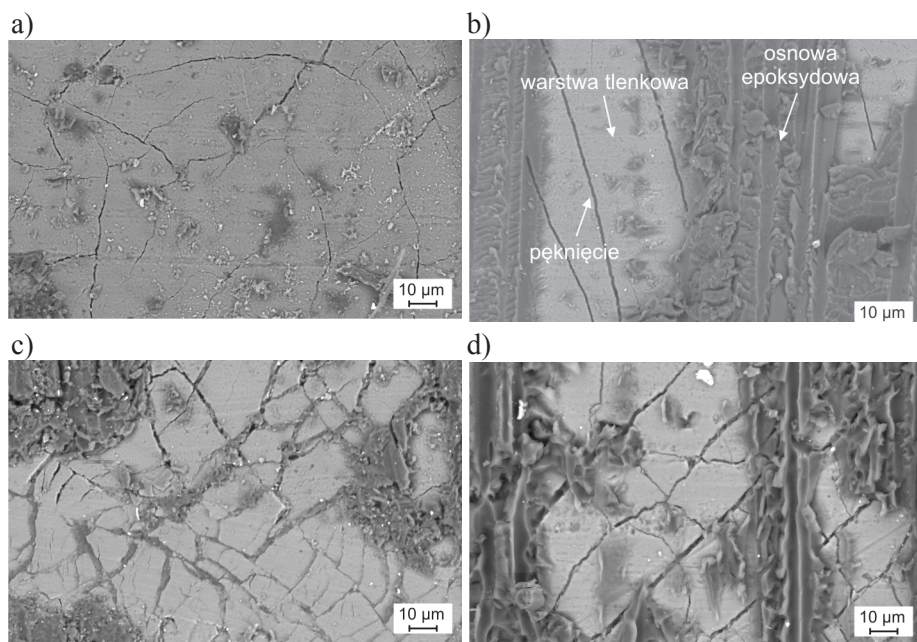
Rys. 67. Morfologia powierzchni warstwy tlenkowej z pęknięciami na dolnej powierzchni rozdzielu metal-kompozyt dla energii obciążenia dynamicznego 15 J; (a) strefa bezpośredniego obciążenia dynamicznego węglownikiem; (b) na granicy oddziaływania węglownika; (c) strefa poza oddziaływaniem węglownika

Gęsta siatka pęknięć obserwowana jest szczególnie w miejscu bezpośredniego oddziaływania węglownika oraz przy całkowitym pęknięciu (na wskroś) warstwy metalu (rys. 68). W tych obszarach występuje znaczne rozwarście szczelin (rys. 68b) spowodowane najprawdopodobniej odkształceniem plastycznym warstwy aluminium. Ponadto pęknięcia w obszarze zniszczenia układają się charakterystycznie wzdłuż pęknięcia warstwy aluminium (rys. 68c).

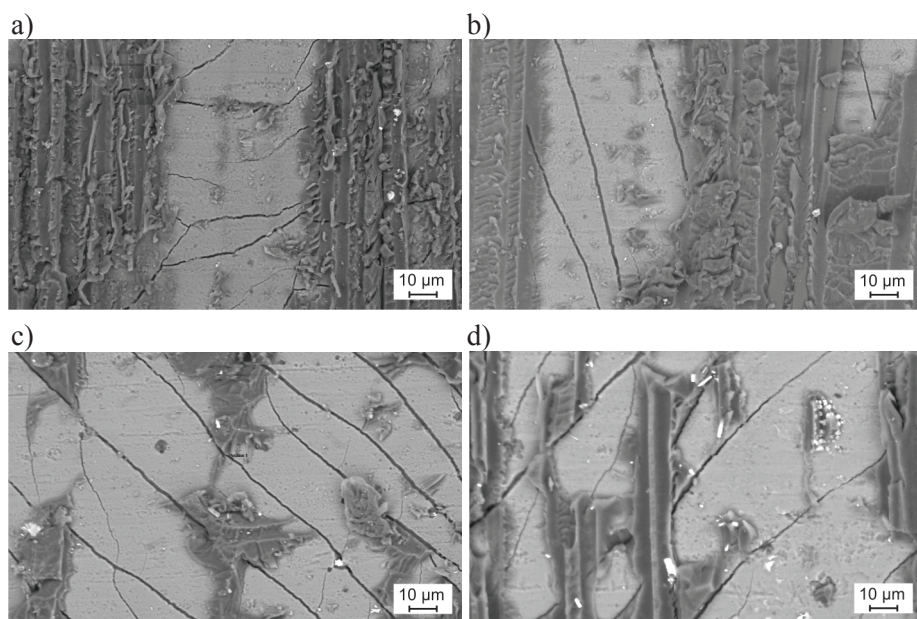


Rys. 68. Morfologia powierzchni warstwy tlenkowej z pęknięciami na dolnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt w strefie bezpośredniego oddziaływania wgłębnika przy całkowitym pęknięciu (na wskroś) warstwy stopu aluminium 2024-T3

Analizując górną powierzchnię stopu 2024-T3 z wytworzoną warstwą tlenkową odnotować można odmienny charakter morfologii pęknięć (ukierunkowania) w porównaniu do warstwy tlenkowej na dolnej powierzchni stopu aluminium. Wydaje się, że podobnie jak w przypadku dolnej warstwy aluminium, wraz ze wzrostem energii obciążenia dynamicznego wzrasta liczba pęknięć (rys. 69), które przy wyższych energiach uderzenia i w obszarze bezpośredniego oddziaływania wgłębnika tworzą charakterystyczną siatkę pęknięć (rys. 69c, d). Cechą charakterystyczną powstałych pęknięć w warstwie tlenkowej na górnej powierzchni rozdziału jest ich ukierunkowanie pod kątem zbliżonym do 45° (rys. 70).

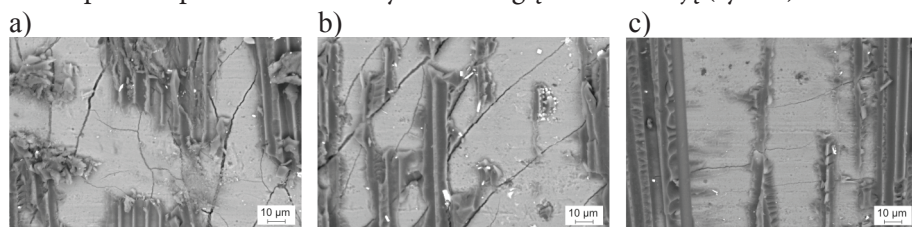


Rys. 69. Morfologia powierzchni warstwy tlenkowej z pęknięciami na stopie aluminium 2024-T3 na górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt w strefie oddziaływania węglownika dla energii obciążenia dynamicznego: (a) 2,5 J; (b) 10 J; (c) 15 J; (d) 20 J



Rys. 70. Morfologia powierzchni warstwy tlenkowej z charakterystycznymi pęknięciami ukierunkowanymi pod kątem na górnej powierzchni rozdziału aluminium-kompozyt dla energii obciążenia dynamicznego: (a) 2,5 J; (b) 10 J; (c) 15 J; (d) 20 J

Wraz ze wzrostem odległości od bezpośredniego oddziaływania węgelnika, za strefą ukierunkowanych pęknięć występują pęknięcia poprzeczne w warstwie tlenkowej, które w strefie poza bezpośrednim oddziaływaniem węgelnika zanikają (rys. 71).



Rys. 71. Morfologia powierzchni warstwy tlenkowej z pęknięciami na górnej powierzchni rozdziału aluminium-kompozyt dla energii obciążenia dynamicznego 20 J; (a) strefa bezpośredniego obciążenia dynamicznego węgelnikiem; (b) na granicy oddziaływania węgelnika; (c) strefa poza oddziaływaniem węgelnika

Pękanie warstw tlenkowych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt w górnych i dolnych warstwach aluminium w wyniku obciążenia dynamicznego jest najprawdopodobniej związane z kształtem i bezpośrednim oddziaływaniem węgelnika oraz rozkładem naprężeń wywołanych obciążeniem dynamicznym poprzez sferyczny węgelnik. Obciążenie dynamiczne, które wywołuje odpowiedź laminatu poprzez zginanie powoduje powstawanie naprężeń rozciągających w dolnych warstwach laminatu m.in. w warstwie tlenkowej. Taki stan naprężeń sprzyja powstawaniu nieukierunkowanych pęknięć. Natomiast w obszarze górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt obciążenia dynamiczne wywołują w strukturze (szczególnie typu powłokowego) powstawanie silnych naprężeń ścinających (o kierunkach promieniowych), co jest zgodne z przedstawionymi obserwacjami.

14. Podsumowanie i wnioski

Kształtowanie struktury i właściwości laminatów metalowo-włóknistych jest uzależnione od wielu czynników, a wśród najistotniejszych obok właściwości poszczególnych komponentów (metal i kompozyt włóknisty) są powierzchnia rozdziału metal-kompozyt oraz otrzymanie prawidłowego połączenia adhezyjnego. Pomimo stosowania różnorodnych i nowoczesnych metod przygotowania powierzchni metali, problematyka uzyskania odpowiedniego połączenia adhezyjnego pomiędzy metalem a kompozytem pod względem fizykochemicznym oraz wytrzymałościowym jest nadal obszarem intensywnych badań naukowych, a także prac rozwojowych stanowiąc istotny aspekt poznawczy i aplikacyjny.

W monografii przedstawiono wybrane badania własne, obejmujące problematykę dotyczącą kształtowania struktury i właściwości powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych, będącej najbardziej istotnym, a zarazem bardzo złożonym zagadnieniem, które dotychczas nie zostało wystarczająco scharakteryzowane. Celem badawczym pracy było przedstawienie zależności pomiędzy strukturą warstwy wierzchniej metalu a adhezją na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, a także określenie roli powierzchni międzyfazowej w procesie zniszczenia laminatów w złożonym stanie obciążenia (obciążenia dynamicznego z niską prędkością). Wiązało się to z identyfikacją morfologii warstw wierzchnich i charakteru ich oddziaływania z kompozytem włóknistym w zależności od sposobu modyfikacji powierzchni metalu.

W oparciu o analizę stanu wiedzy oraz wyniki badań własnych, przedstawiono zależności, które bezpośrednio wpływają na właściwości połączenia adhezyjnego, a tym samym na kształtowanie powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych.

Przedmiotem badań były nowe i rozwojowe laminaty metalowo-włókniste z naprzemiennie ułożonymi warstwami metalu (stop aluminium 2024-T3 i czysty technicznie tytan cpTi grade 2) oraz kompozytu o osnowie epoksydowej wzmacnianego ciągłymi włóknami węglowymi. W pracy wykazano, że uzyskanie odpowiednich właściwości adhezyjnych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt uwarunkowane jest sposobem przygotowania powierzchni metalu, co oznacza, że prawidłowy dobór poszczególnych komponentów laminatu metalowo-włóknistego nie gwarantuje uzyskania materiału o wysokiej jakości.

Przygotowanie powierzchni dla stopu aluminium 2024-T3 przeprowadzono poprzez wytworzenie warstw tlenkowych w procesie elektrochemicznym – utleniania anodowego w kwasie chromowym i alternatywnie siarkowym, natomiast dla tytanu cpTi przez wytworzenie konwersyjnej warstwy tlenkowej w procesie chemicznym jaki stanowiła obróbka fosforanowo-fluorkowa.

W wyniku zastosowanych procesów na powierzchni metali uzyskano warstwy tlenków charakteryzujące się określonymi cechami topografii i morfologii (rozdz. 9, 11),

modyfikując właściwości fizyko-chemiczne oraz adhezyjne na powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

Wyznaczenie zwilżalności oraz swobodnej energii powierzchniowej pozwoliło na ocenę zdolności adhezyjnej badanych powierzchni do utworzenia połączenia o wysokiej wytrzymałości i trwałości oraz określenie zależności pomiędzy jej morfologią i topografią. Przeprowadzone badania klasyfikują powierzchnię tych materiałów jako hydrofilową, czyli charakteryzującą się bardzo niskim kątem zwilżania oraz wysokimi wartościami swobodnej energii powierzchniowej (rozdz. 10).

Struktura, właściwości fizykochemiczne, cechy warstw tlenkowych, w tym głównie charakterystyka porów odgrywają kluczową rolę we właściwościach połączenia adhezyjnego na powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

Dla uzyskania połączenia o oczekiwanych właściwościach adhezyjnych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt korzystne jest zastosowanie warstwy tlenkowej utworzonej w procesie anodowania w kwasie chromowym. Właściwości te wynikają z cech fizykochemicznych nadawanych powierzchni aluminium. Wysoka wartość energii powierzchniowej, łatwość zwilżania, nano-chropowatość, porowata struktura zapewnia możliwość tworzenia obszaru międzyfazowego i redystrybucję naprężeń na powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

Powstały na powierzchni rozdziału metal-kompozyt obszar międzyfazowy jest połączeniem oddziaływań mechanicznych oraz chemicznych. W obu przypadkach kluczowym jest charakterystyczne oddziaływanie pomiędzy warstwą tlenkową a primerem.

Wytworzona warstwa tlenkowa z charakterystyczną porowatą strukturą może umożliwiać penetrację warstwy przez primer. W rezultacie sprzyja to tworzeniu się mechanicznych szepień lub zakotwiczeniu się np. primeru lub osnowy epoksydowej w strukturze warstwy, co poprawia właściwości połączenia adhezyjnego.

Wysoki stopień penetracji jest spowodowany najprawdopodobniej siłami kapilarnymi, dobrą zwilżalnością pomiędzy primerem a tlenkiem oraz niską lepkością primeru. Osiągnięta w ten sposób zostaje bardzo wysoka wytrzymałość połączenia poprzez zmaksymalizowanie stopnia mechanicznych szepień (zakotwieżeń primeru), która wynika, w przypadku struktury porowatej, również ze znacznego wzrostu powierzchni międzyfazowej. W przypadku aluminium z wytworzoną warstwą tlenkową w procesie anodowania w kwasie siarkowym niedostateczna penetracja warstwy tlenkowej przez primer może powodować ukształtowanie mniej korzystnej struktury międzyfazowej, co odnotowano również na powierzchni tytanu poddanego obróbce fosforanowo-fluorkowej charakteryzującej się niewielką ilością mikro lub makrochropowatości i brakiem porowatości.

Zastosowanie warstwy przejściowej primeru (z silanowymi promotorami adhezji) przyczynia się do powstania hybrydowego obszaru międzyfazowego, stanowiąc połączenie pomiędzy substratami organicznymi (osnową epoksydową) a nieorganiczną powierzchnią warstwy tlenkowej.

Substancja typu primer, wnikać w pory warstwy tlenkowej, może powodować powstawanie „kompozytowego” obszaru na powierzchni rozdziału faz. Obszar ten będzie charakteryzował się pośrednimi wartościami modułu sprężystości i wytrzymałości pomiędzy primerem/osnową epoksydową a tlenkiem. Taka struktura będzie korzystna biorąc pod uwagę wytrzymałość połączenia oraz ciągliwość. Można zatem wnioskować, że warstwa tlenkowa stanowi wzmocnienie dla warstwy granicznej. Ponadto, obecność cząsteczek inhibitora korozji w primerze może prowadzić do powstania dodatkowej strefy kompozytowej na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, tj. kompozytu o osnowie epoksydowej zbrojonego dyspersyjnie cząsteczkami inhibitora korozji (chromianu strontu). W ocenie autora może to także sprzyjać osiągnięciu wysokiej wytrzymałości połączenia w obszarze powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Potwierdzają to analizy fraktograficzne powierzchni metalu po wykonanych badaniach odporności na rozwarstwienie, wskazujące na obecność primeru/osnowy epoksydowej z cząsteczkami inhibitora korozji na granicy rozdziału z warstwami tlenkowymi.

Wysoka adhezja połączenia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt determinowana jest również poprzez naturę chemiczną zarówno primeru jak i tlenku. Warstwa tlenków zawierająca dużą gęstość grup hydroksylowych (większa zwilżalność) stanowi powierzchnię o zdolności tworzenia wiązań chemicznych – stabilnych wiązań kowalencyjnych z organicznymi grupami funkcyjnymi. Korzystnym jest zatem uzyskanie powierzchni, która będzie charakteryzowała się wysokimi wartościami składowej polarności co ma miejsce dla otrzymanych warstw tlenkowych w wyniku procesu anodowania w kwasie siarkowym oraz kwasie chromowym. Większa ilość aktywnych chemicznie miejsc na powierzchni powoduje poprawę właściwości adhezyjnych poprzez wzrost ilości wiązań kowalencyjnych powstających w obszarze międzyfazowym zwiększając prawdopodobieństwo trwałości połączenia. W tym przypadku do wyjaśnienia adhezji może posłużyć teoria adsorpcyjna.

Mając na uwadze fakt, że jednym z głównych czynników wpływających na optymalne połączenie adhezyjne jest odpowiednia nanometryczna struktura i morfologia powierzchni warstwy tlenkowej (ze zdolnością przenikania tej warstwy przez primer) można stwierdzić, że procesy adhezji na powierzchni rozdziału metal-kompozyt zachodzą głównie w nanoskali.

W pracy wykazano, że istnieje korelacja pomiędzy topografią i morfologią warstwy wierzchniej modyfikowanej poprzez procesy anodowania w kwasie chromowym i siarkowym oraz obróbkę fosforanowo-fluorkową a odpornością na rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Potwierdzają to wyniki odporności na rozwarstwienia w warunkach I i II sposobu pękania (rozdz. 12), które wykazały najwyższą odporność na rozwarstwienie powierzchni rozdziału metal-kompozyt z warstwą tlenkową otrzymaną w wyniku procesu anodowania w kwasie chromowym. W tym przypadku zniszczenie na powierzchni rozdziału metal-kompozyt następuje jako dekohezja w warstwie kompozytu włóknistego, co świadczy o dobrych właściwościach adhezyjnych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt i związane jest z przedstawionymi powyżej ko-

rzystnymi cechami fizykochemicznymi i morfologicznymi otrzymanej warstwy tlenkowej. Ponadto, w obszarze międzyfazowym następuje równoczesne oddziaływanie mechaniczne poprzez szepianie oraz połączenie chemiczne w wyniku tworzenia się wiązań pierwotnych o charakterze kowalencyjnym.

Niższą odpornością na rozwarstwienie na powierzchni rozdziału metal-kompozyt charakteryzowały się warstwy tlenkowe otrzymane w wyniku procesu anodowania w kwasie siarkowym, a najniższą po obróbce fosforanowo-fluorkowej. W przypadku procesu anodowania w kwasie siarkowym i po obróbce fosforanowo-fluorkowej, wytworzona warstwa tlenkowa nie wykazała właściwej morfologii, co uniemożliwiło utworzenie korzystnego obszaru międzyfazowego. Charakter zniszczenia w obu przypadkach jest mieszany: deadheza z dekohezą (z przewagą deadhezji). O takiej charakterystyce decydują topografia i morfologia powierzchni warstwy tlenkowej, które nie sprzyjają wypełnianiu porów w wyniku anodowania w kwasie siarkowym, a po obróbce fosforanowo-fluorkowej otrzymywana jest powierzchnia charakteryzująca się nieznaczącą makro i mikrochropowatością (grupa I). Można zatem stwierdzić, że w obu przypadkach na powierzchni rozdziału metal-kompozyt następuje jedynie połączenie chemiczne poprzez wytworzenie wiązań pierwotnych o charakterze kowalencyjnym. Stwierdzona wyższa odporność na rozwarstwienie na powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla warstwy tlenkowej otrzymanej w wyniku anodowania w kwasie siarkowym w porównaniu do obróbki fosforanowo-fluorkowej może być spowodowana występującymi różnicami w oddziaływaniu pomiędzy primerem a tlenkami na granicy faz i utworzeniem silniejszych i/lub większej ilości wiązań chemicznych natury kowalencyjnej w obszarze międzyfazowym. Ten fakt można przypisać znacząco wyższej wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej, a tym samym większej ilości potencjalnych miejsc powstawania chemicznych wiązań kowalencyjnych dla warstwy anodowej w kwasie siarkowym.

W kształtowaniu laminatów metalowo-włóknistych, a w szczególności połączenia adhezyjnego na powierzchni rozdziału metal-kompozyt istotnym jest zastosowanie odpowiedniej techniki wytwarzania laminatów. Zastosowana metoda autoklawowa do wytwarzania doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych zgodnie z przedstawioną metodyką (rozdz. 8), przy zachowaniu odpowiednich parametrów wytwarzania (ciśnienie), pozwala na uzyskanie wysokojakościowych laminatów metalowo-włóknistych, charakteryzujących się jednorodną strukturą (zarówno w międzywarstwach kompozytowych jak i na powierzchni rozdziału metal-kompozyt), bez obecności nieciągłości w postaci porowatości i rozwarstwień. W procesie autoklawowym ciśnienie zewnętrzne oraz temperatura mogą przyczyniać się w znaczący sposób do zmniejszenia lepkości i kąta zwilżania, co może mieć pozytywny efekt dla wnikania substratu (primeru, osnowy epoksydowej) w nierówności podłoża oraz porowatości warstwy tlenkowej. Jedną z najbardziej istotnych zalet kształtowania laminatów metalowo-włóknistych metodą autoklawową jest jednoczesna (w jednym procesie) integracja kompozytu włókni-

stego (utwardzenie prepregu), który stanowi międzywarstwę oraz połączenia adhezyjnego na powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

Rolę powierzchni rozdziału metal-kompozyt zcharakteryzowano poprzez analizę procesu zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym z niską prędkością. Analizowano laminaty o wysokiej odporności na rozwarstwienie w układzie metal-kompozyt (laminat aluminium-kompozyt z włóknami węglowymi z warstwą tlenkową otrzymaną w procesie anodowania w kwasie chromowym) oraz laminaty o niskiej odporności na rozwarstwienie (laminat tytan-kompozyt z włóknami węglowymi, gdzie jako przygotowanie powierzchni zastosowano obróbkę fosforanowo-fluorkową).

Zniszczenie w wyniku obciążenia dynamicznego siłą skupioną (impaktu) spowodowane jest stosunkowo niską wytrzymałością laminatów poza płaszczyzną warstwy (*out-of plane*) z wysokimi naprężeniami ścinającymi w strukturze laminatu, a także stanem naprężeń związanym ze zginaniem (ugięciem) oraz odkształceniem plastycznym laminatu. W konsekwencji dominującymi formami zniszczenia są pęknięcia włókien i osnowy oraz rozwarstwienia.

Charakterystycznym typem zniszczenia badanych laminatów poddanych obciążeniom dynamicznym są pęknięcia na powierzchni rozdziału włókno wzmacniające-osnowa spowodowane obecnością naprężeń ścinających. Przy wyższych energiach uderzenia pęknięcia te tworzą istotne rozszczepienia w warstwach kompozytowych. Powstałe pęknięcia osnowy (rozszczepienia) w badanych laminatach metalowo-włóknistych są bezpośrednio związane z rozwarstwieniami (najbardziej charakterystyczna i główna forma zniszczenia badanych laminatów) oraz z właściwościami adhezyjnymi na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. W strukturze laminatu obserwuje się interakcje pomiędzy intralaminarnymi i interlaminarnymi pęknięciami, gdzie charakterystyczne rozszczepienia na powierzchni rozdziału włókno-osnowa mogą stanowić miejsca do inicjacji rozwarstwień pomiędzy warstwami kompozytowymi o różnym ukierunkowaniu kątowym włókien wzmacniających, a także rozwarstwień na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Pęknięcia osnowy, w przeciwieństwie do rozwarstwień, nie wymagają znacznej energii oraz nie powodują wyraźnego spadku sztywności (charakterystyczne spadki siły na charakterystyce ($F-t$)). Można zatem stwierdzić, że jedną z najważniejszych kwestii jest wytrzymałość i trwałość połączenia włókno-osnowa, która także wpływa na charakterystykę zniszczenia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Powierzchnia rozdziału włókno wzmacniające-osnowa o niskiej wytrzymałości połączenia prowadzi do uprzywilejowanego przebiegu zniszczenia na powierzchni rozdziału włókno-osnowa, w wyniku obniżenia wytrzymałości na zginanie i ścinanie, co powoduje wzrost rozwarstwienia i rozszczepienia warstw kompozytowych, a także odkształcenia (ugięcia) laminatu.

Doświadczalne laminaty metalowo-włókniste stanowią połączenie materiału o cechach plastycznych (metal) oraz kompozytu o osnowie polimerowej wzmacnianego włóknami węglowymi o wysokiej sztywności i niskim odkształceniu w procesie

zniszczenia. Dla tego typu materiału odnotowano znaczące rozwarstwienia pomiędzy warstwami o różnym ułożeniu kątowym włókien wzmacniających oraz liczne rozszczepienia w warstwach kompozytowych. Ponadto zastosowanie włókien węglowych charakteryzujących się znaczną kruchością powoduje, że w wyniku oddziaływania obciążeń dynamicznych mechanizm absorpcji energii w kompozycie następuje również poprzez zniszczenie włókien wzmacniających. W badanych laminatach ma to odzwierciedlenie w pękaniu na wskroś warstw kompozytu włóknistego przy wyższych energiach zastosowanego obciążenia dynamicznego.

Jak opisano powyżej, najbardziej istotną formę zniszczenia w badanych doświadczalnych laminatach metalowo-włóknistych poddanych obciążeniom dynamicznym stanowią rozwarstwienia. Wielkość rozwarstwień na poszczególnych powierzchniach rozdziału metal-kompozyt wynika z charakterystyki zniszczenia laminatów t.j. odkształcenia plastycznego, stanu naprężeń w laminacie podczas obciążenia dynamicznego oraz właściwości adhezyjnych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

Istotnymi z punktu widzenia celu i zakresu badań w niniejszej pracy są rozwarstwienia powstające na powierzchni rozdziału pomiędzy kompozytem a górną i dolną warstwą metalu.

Wraz ze wzrostem energii obciążenia dynamicznego wzrasta wielkość rozwarstwień na powierzchni rozdziału metal-kompozyt dla obu grup badanych laminatów. Występują one pomiędzy poszczególnymi warstwami kompozytu włóknistego o różnym ukierunkowaniu włókien wzmacniających, a także na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Analiza charakterystyki zniszczenia laminatów metalowo-włóknistych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt wskazuje na występowanie różnic w zależności od rodzaju badanych laminatów oraz sposobu przygotowania powierzchni metalu, a tym samym właściwości adhezyjnych w układzie metal-kompozyt.

W przypadku laminatów metalowo-włóknistych z warstwą tlenkową otrzymaną w wyniku anodowania w kwasie chromowym, charakteryzujących się dobrą adhezją, na powierzchni rozdziału metal-kompozyt utworzony zostaje obszar międzyfazowy, który odznacza się korzystnymi właściwościami o pośrednich wartościach modułów pomiędzy metalem a kompozytem włóknistym. Utworzona strefa międzyfazowa wpływa na zwiększenie wytrzymałości połączenia adhezyjnego i zapobiega rozwarstwieniom na powierzchni rozdziału metal-kompozyt (najwyższa odporność na rozwarstwienie w warunkach I i II sposobu pękania). Opisany obszar międzyfazowy pełni kluczową rolę podczas obciążeń dynamicznych. Następuje w nim transfer (przekazywanie) i redystrybucja naprężeń do objętości kompozytu włóknistego poprzez powierzchnię rozdziału metal-kompozyt o korzystnych właściwościach adhezyjnych. Potwierdzeniem tej tezy jest fakt, że zniszczenie na powierzchni rozdziału metal-kompozyt ma charakter dekohezji w warstwie kompozytowej. Ponadto, odnotowane charakterystyczne zmiany w morfologii warstwy tlenkowej (pęknięcie warstwy) w wyniku oddziaływania węglnika i naprężeń ścinających świadczą o istotnej roli warstwy tlenkowej w przekazywaniu ob-

ciążeń na powierzchni rozdziału metal-kompozyt oraz jej udziale w częściowej absorpcji energii obciążenia dynamicznego.

Dla laminatów metalowo-włóknistych typu tytan-kompozyt epoksydowo-węglowy, które odznaczają się niższą odpornością na rozwarstwienia w warunkach I i II sposobu pęknięcia, na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, w wyniku obciążeń dynamicznych i oddziaływania naprężeń ścinających, odnotowuje się powstawanie pęknięć oraz rozwarstwień bezpośrednio na granicy rozdziału powierzchnia metalu-osnowa kompozytu. Mechanizm zniszczenia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt ma charakter mieszany adhezyjno-kohezyjny. Niewystarczająca adhezja na powierzchni rozdziału metal-kompozyt może wpływać na obniżenie wytrzymałości połączenia powodując, że ukształtowana powierzchnia rozdziału nie jest zdolna do przeniesienia obciążeń w strefę objętości kompozytu włóknistego, a w szczególności na komponent, jaki stanowi faza wzmacniająca. W takich warunkach obecność naprężeń ścinających inicjuje powstawanie rozwarstwień oraz pęknięć bezpośrednio na powierzchni rozdziału. Prowadzi to do obniżenia odporności na rozwarstwienie, szczególnie w warunkach II sposobu pęknięcia (odnotowane najniższe wartości) i powstawanie rozwarstwień o największej szerokości na górnej powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

W przypadku laminatów metalowo-włóknistych, w których warstwy metalu stanowi tytan, właściwości materiału mają decydujący wpływ na dynamiczną reakcję struktury laminatu. W efekcie prowadzi to do otrzymania laminatów charakteryzujących się bardzo dobrą odpowiedzią na obciążenia dynamiczne o mniejszym obszarze zniszczenia i wysokim stopniu absorpcji energii uderzenia, co skutkuje zniszczeniem struktury laminatu, w tym rozwarstwień na ukształtowanej powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że zniszczenie struktury laminatu, w szczególności na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, może znacząco wpływać na jego integralność i stabilność. Dlatego też istotna jest ocena właściwości resztkowych (wytrzymałości) tych laminatów po poddaniu obciążeniom dynamicznym o niskiej prędkości. Badania takie są aktualnie prowadzone przez autora i współpracowników.

Zdaniem autora, jedną z najbardziej kluczowych kwestii jest uzyskanie wysokiej integralności strukturalnej na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, która pełni niezwykle ważną rolę m.in. w procesie transferu obciążeń, odporności korozyjnej oraz wytrzymałości zmęczeniowej.

W związku z tym, optymalnym rozwiązaniem wydaje się dążenie do otrzymania połączenia o korzystnych z punktu widzenia celów właściwościach adhezyjnych i wysokiej odporności na rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, co sprzyja transferowi obciążeń do struktury kompozytowej. Kolejnym zagadnieniem powinna być próba uzyskania efektywnej drogi zwiększenia zdolności absorpcji energii obciążenia dynamicznego laminatów metalowo-włóknistych poprzez kontrolowane powstawanie i rozwój rozwarstwień na powierzchni rozdziału poszczególnych warstw kompozytowych, które może być realizowane poprzez zastosowanie ultracienkich

warstw preimpregnatu z osnową o podwyższonej plastyczności. Badania w tym zakresie są również prowadzone przez autora i współpracowników.

Podsumowując, przeprowadzane badania odporności na obciążenia dynamiczne doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych potwierdzają, że przygotowanie powierzchni metalu, a tym samym kształtowanie powierzchni rozdziału metal-kompozyt ma bardzo istotny wpływ na charakterystykę zniszczenia laminatów.

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych, analizy otrzymanych wyników z uwzględnieniem analizy stanu wiedzy w zakresie laminatów metalowo-włóknistych można sformułować następujące wnioski:

1. W aspekcie oczekiwanych właściwości adhezyjnych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt najkorzystniejszym jest przygotowanie powierzchni aluminium poprzez wytworzenie warstwy tlenkowej w procesie anodowania w kwasie chromowym. Charakteryzuje się ona jednorodną budową strukturalną i topografią powierzchni z wysokim poziomem mikronierówności oraz pożądanymi właściwościami fizykochemicznymi tj. zwilżalnością i swobodną energią powierzchniową. Morfologia powierzchni warstwy tlenkowej (porów) pozwala na wnikanie w nią ciekłych substancji (primer, żywica) i tworzenie korzystnego obszaru międzyfazowego.
2. Przygotowanie powierzchni poprzez anodowanie w kwasie siarkowym oraz obróbkę fosforanowo-fluorkową nie zapewnia zdolności do utworzenia połączenia o wysokiej adhezji pomimo wysokich wskaźników fizykochemicznych. Związane jest to z morfologią i topografią powierzchni warstw tlenkowych o niewystarczającej średnicy porów dla wnikania primeru oraz powierzchni o nieznacznej makro i mikrochropowatości.
3. Odporność na rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt w zależności od sposobu przygotowania powierzchni metalu można uszeregować w kolejności (od najwyższej do najniższej): powierzchnia stopu aluminium poddana procesowi anodowania w kwasie chromowym, powierzchnia stopu aluminium poddana procesowi anodowania w kwasie siarkowym, powierzchnia tytanu poddana obróbce fosforanowo-fluorkowej.
4. Badania odporności na rozwarstwienia powierzchni rozdziału metal-kompozyt z warstwą tlenkową otrzymaną w procesie anodowania w kwasie chromowym wskazują na kohezyjny charakter zniszczenia w warstwie kompozytowej. W obszarze międzyfazowym następuje równoczesne mechaniczne szepianie oraz połączenie chemiczne. Natomiast dla powierzchni rozdziału metal-kompozyt z warstwą tlenkową otrzymaną w procesie anodowania w kwasie siarkowym oraz dla przygotowania powierzchni poprzez obróbkę fosforanowo-fluorkową zniszczenie ma charakter adhezyjno-kohezyjny. W obszarze międzyfazowym następuje głównie połączenie chemiczne.
5. W laminatach poddanych obciążeniom dynamicznym, ukształtowany w wyniku anodowania w kwasie chromowym obszar międzyfazowy, charakteryzujący się dobrymi właściwościami adhezyjnymi, zapewnia redystrybucję naprężeń na poszcze-

gólne komponenty laminatu metalowo-włóknistego oraz zapewnia wysoką odporność na rozwarstwienie na powierzchni rozdziału metal-kompozyt.

6. W przypadku laminatów metalowo-włóknistych z tytanem, gdzie jako przygotowanie powierzchni metalu zastosowano proces obróbki fosforanowo-fluorkowej, powstałe pęknięcia oraz rozwarstwienia bezpośrednio na granicy pomiędzy metalem a osnową kompozytu włóknistego wskazują na otrzymanie obszaru międzyfazowego metal-kompozyt o niskiej odporności na rozwarstwienia w wyniku oddziaływania obciążeń dynamicznych o niskiej prędkości.
7. Krytycznym elementem zniszczenia w laminatach metalowo-włóknistych, obok słabej adhezji na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, jest słaba adhezja na powierzchni rozdziału włókno wzmacniające-osnowa prowadząca do powstania rozszerpień i rozwarstwień wpływając ostatecznie na zniszczenie laminatu jako całości.

Prace studialne, analizy własne, a także przeprowadzone badania warstwy wierzchniej oraz procesów zniszczenia znacząco wzbogacają istniejący stan wiedzy w zakresie zaawansowanych materiałów jakimi są laminaty metalowo-włókniste z włóknami węglowymi dostarczając cennych informacji dla zrozumienia procesów zniszczenia, w tym identyfikacji mechanizmów za nie odpowiedzialnych. Przedstawiona problematyka może być istotna w projektowaniu materiałów kompozytowych, z uwzględnieniem odporności na obciążenia dynamiczne, a także w opracowaniu i rozwoju adekwatnych modeli dla przewidywania zniszczenia oraz w rozwoju technologii laminatów, w tym laminatów metalowo-włóknistych.

Literatura

1. <http://www.gkn.com/en/our-divisions/gkn-aerospace/our-thinking/2017/qa-kev-in-cummings/>; June 2017
2. <https://www.compositesworld.com/news/fokker-airbus-partnership-to-focus-on-glass-fiber-metal-laminate>; April 2016
3. Bienias J., *Fibre metal laminates-some aspects of manufacturing process, structure and selected properties*. Kompozyty 11 (2011), p. 39–43
4. Bienias J., Gliszczyński A., Jakubczak P., Kubiak T., Majerski K., *Influence of autoclaving process parameters on the buckling and postbuckling behaviour of thin-walled channel section beams*. Thin-Walled Structures 85 (2014), p. 262–270
5. Bienias J., Mania R., Jakubczak P., Majerski K., *The issues of manufacturing geometrically complicated elements using FML laminates*. Composites Theory and Practice 4 (2015), p. 243–249
6. Jakubczak P., Bienias J., Mania R. J., Majerski K., *Forming of thin-walled profiles made of FML in autoclave process*. Aircraft Engineering and Aerospace Technology, doi: 10.1108/AEAT-01-2016-0016.R3
7. Mania R.J., Kołakowski Z., Bienias J., Jakubczak P., Majerski K., *Comparative study of FML profiles buckling and postbuckling behaviour under axial loading*. Composite Structures 13 (2015), p. 216–225
8. Surowska B., Jakubczak P., Bienias J., *Structure and chemistry of fiber metal laminates*. In: *Hybrid polymer composite materials: structure and chemistry*; Ed: Kumar T. V., Kumari T. M., Asokan P., Woodhead Publishing, Duxford, 2017, p. 193–234.
9. Ostapiuk M., Bienias J., Surowska B., Jakubczak P., Majerski K., *Analysis of aluminium surface layer in evaluating the strength properties of fiber metal laminates*. 9th AIRTEC International Congress, 28–30 October 2014, Frankfurt, Germany, book of abstracts, p. 129–130
10. Bienias J., Surowska B., *Wpływ przygotowania powierzchni na wytrzymałość połączenia metal-kompozyt w laminatach FML*. Inżynieria Materiałowa 4 (2011), s. 341–343
11. Ostapiuk M., Surowska B., Bienias J., *Interface analysis of fiber metal laminates*. Composite Interfaces 21 (2012), p. 309–318

12. Bieniaś J., Rudawska A., *Analiza powierzchni metalu w laminatach metalowo-włóknistych*. Inżynieria Materiałowa 4 (2011), s. 337–340
13. Jakubczak P., Bieniaś J., Surowska B., *Impact resistance and damage of fiber metal laminates*. In: *Hybrid polymer composite materials: properties and characterisation*; Ed: Kumar T. V., Kumari T. M., Asokan P., Woodhead Publishing, Duxford, 2017, p. 279–310
14. Dadej K., Bieniaś J., Surowska B., *Residual fatigue life of carbon fiber aluminium laminates*. International Journal of Fatigue 100 (2017), p. 94–104
15. Bieniaś J., Dadej K., Surowska B., *Interlaminar fracture toughness of glass and carbon reinforced multidirectional fiber metal laminates*. Engineering Fracture Mechanics 175 (2017), p. 127–145
16. Jakubczak P., Bieniaś J., *Comparison of quasi static indentation and dynamic loads of glass and carbon fibre aluminium laminates*. Aircraft Engineering and Aerospace Technology 88 (2016), p. 404–410.
17. Jakubczak P., Surowska B., Bieniaś J., *Evaluation of force-time changes during impact of hybrid laminates made of titanium and fibrous composite*. Archives of Metallurgy and Materials 61 (2016), p. 689–694
18. Bieniaś J., Surowska B., Jakubczak P., *The comparison of low velocity impact resistance of aluminum/carbon and glass fiber metal laminates*. Polymer Composites 37 (2016), p. 1056–1063
19. Jakubczak P., Bieniaś J., Majerski K., Ostapiuk M., Surowska B., *The impact behavior of aluminum hybrid laminates*. Aircraft Engineering and Aerospace Technology 86 (2014), p. 287–294
20. Jakubczak P., Bieniaś J., Surowska B., *The influence of fibre orientation in aluminium-carbon laminates on low-velocity impact resistance*. Journal of Composite Materials, doi: 10.1177/0021998317719569.
21. Dadej K., Jakubczak P., Bieniaś J., Surowska B., *The influence of impactor energy and geometry on degree of damage of glass fiber reinforced polymer subjected to low-velocity impact*. Composites Theory and Practice 15 (2015), p. 163–167
22. Bieniaś J., Jakubczak P., *Low velocity impact resistance of aluminum/carbon-epoxy fiber metal laminates*. Composites Theory and Practice 3 (2012), p. 193–197

23. Bienias J., Jakubczak P., Dadej K., *Low-velocity impact resistance of aluminium glass laminates – experimental and numerical investigation*. Composite Structures 152 (2016), p. 339–348
24. Bienias J., Jakubczak P., *Wybrane właściwości wytrzymałościowe laminatów hybrydowych tytan-kompozyt węglowo/epoksydowy*. Inżynieria Materiałowa 4 (2012), s. 307–310
25. Bienias J., Majerski K., Surowska B., Jakubczak P., *The mechanical properties and failure analysis of selected fiber metal laminates*. Composites Theory and Practice 3 (2013), p. 220–224
26. Surowska B., Bienias J., Dębski H. *Fatigue of unidirectional carbon fiber reinforced epoxy composites*. 15th European Conference on Composite Materials-ECCM15, 24–28 June 2012, Venice, Italy, conference proceedings, p. 1–7
27. Majerski K., Surowska B., Bienias J., *Low-cycle fatigue of fiber-metal laminates – some aspects of finite element analysis*. ECCM16 – 16th European Conference on Composite Materials, 22–26 June 2014, Seville, Spain, conference proceedings, p. 1
28. Majerski K., Surowska B., Bienias J., *Modeling of low cycle fatigue of titanium hybrid laminates*. ACEX 2014, 30 June–3 July 2014, Paris, France, book of abstracts, p. 134
29. Dadej K., Surowska B., Bienias J., *Numerical/phenomenological model for fatigue life prediction of hybrid laminates*. CMM2017 – 22th International Conference on Computer Methods in Mechanics, 13–16 September 2017, Lublin, Poland, AIP conference proceedings, p. 050001-1–050001-7
30. Bienias J., Jakubczak P., Surowska B., *Properties and characterization of fiber metal laminates*. In: *Hybrid polymer composite materials: properties and characterisation*; Ed: Kumar T. V., Kumari T. M., Asokan P., Woodhead Publishing, Duxford, 2017, p. 253–278
31. Dragan K., Zabłocka M., Dziendzikowski M., Leski A., Bienias J., *Composite aerospace structure in-situ diagnostics with use of network of PZT sensors*. Composites Theory and Practice 4 (2013), p. 269–274
32. Jakubczak P., Bienias J., Surowska B., *Impact damage live-time analysis of modern composite materials using thermography*. Composites Theory and Practice 4 (2014), p. 219–222
33. Dragan K., Bienias J., Leski A., Czulak A., Hufenbach W., *Inspection methods for quality control of fibre metal laminates (FML) in aerospace components*. Composites Theory and Practice 4 (2012), p. 272–278

34. Bieniaś J., Jakubczak P., Majerski K., Ostapiuk M., Surowska B., *Methods of ultrasonic testing, as an effective way of estimating durability and diagnosing operational capability of composite laminates used in aerospace industry*. Eksploatacja i Niezawodność-Maintenance and Reliability 3 (2013), p. 284–289
35. Zabłocka M., Dragan K., Dziendzikowski M., Leski A., Bieniaś J., *Delamination and cracks detection in the FML structure based on multimode NDE*. ICCS 17 – 17th International Conference on Composite Structures, 17–21 June 2013, Porto, Portugal, book of abstracts, p. 115
36. Salski B., Kopyt P., Bieniaś J., Jakubczak P., *RF inductive non-destructive testing of carbon composites*. MIKON 2016: 21st international conference on Microwave, Radar and Wireless Communications, 9–11 May 2016, Kraków, Poland, proceedings paper, p. 1–4
37. Majerski K., Surowska B., Bieniaś J., *Tensile properties of carbon fiber/epoxy laminates at low and room temperatures*. Composites Theory and Practice 3 (2012), p. 182–185
38. Bieniaś J., *Corrosion behaviour of carbon fibre metal laminates – aspects of metal/carbon fibre interface*. International Conference on Composite Interfaces, 6–8 September 2012, Kyoto, Japan, conference proceedings, p. 1–2
39. Ostapiuk M., Bieniaś J., Majerski K., Surowska B., *Corrosion resistance of selected fibre metal laminates – investigation of mechanical properties*. AIRTEC International Aerospace Congress, 5–7 November 2013, Frankfurt/Main, Germany, p. 65–66
40. Bieniaś J., Jakubczak P., Majerski K., Surowska B., Antolak C., *Corrosion studies of selected fibre metal laminates with carbon and glass fibres*. 19th International Conference on Composite Materials, 28 July–2 August 2013, Montreal, Canada, conference proceedings, p. 7810–7811
41. Bieniaś J., Majerski K., Surowska B., *Strength properties of fibre metal laminates in low temperature environment*. ICCS 17 – 17th International Conference on Composite Structures, 17–21 June 2013, Porto, Portugal, book of abstracts, p. 161
42. Surowska B., Majerski K., Bieniaś J., Kłosowski G., *Mechanical behaviour of hygrothermal conditioned fiber metal laminates*. ECCM 16 – 16th European Conference on Composite Materials, 22–26 June 2014, Seville, Spain, conference proceedings, p. 1–3

43. Bieniaś J., Dębski H., Surowska B., Sadowski T., *Analysis of microstructure damage in carbon/epoxy composites using FEM*. Computational Materials Science 64 (2012), p. 168–172
44. Majerski K., Surowska B., Bieniaś J., Jakubczak P., Ostapiuk M., *Experimental investigation on the influence of fibers orientation on the failure of carbon hybrid laminates*, Aircraft Engineering and Aerospace Technology 86 (2014), p. 307–311.
45. Czechowski L., Gliszczyński A., Bieniaś J., Jakubczak P., Majerski K., *Failure of GFRP channel section beams subjected to bending – numerical and experimental investigations*. Composites Part B 111 (2017), p. 112–123
46. Bieniaś J., Ostapiuk M., Surowska B., *Fractography and damage analysis of carbon/epoxy composites under static and dynamic loads at elevated temperatures*. Acta Me-chanica et Automatica 6 (2012), p. 17–20
47. Bieniaś J., Jakubczak P., *Impact damage growth in carbon fibre aluminium laminates*. Composite Structures 172 (2017), p. 147–154
48. Bieniaś J., Jakubczak P., Surowska B., Dragan K., *Low-energy impact behaviour and damage characterization of carbon fibre reinforced polymer and aluminum hybrid laminates*. Archives of Civil and Mechanical Engineering 4 (2015), p. 925–932
49. *Katalog rozwiązań innowacyjnych projektu kluczowego: Nowoczesne technologie ma-teriałowe stosowane w przemyśle lotniczym*, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 2015
50. Surowska B., Bieniaś J., Trzciński A., Jakubczak P., Majerski K., *Laminat metalo-wopolimerowy*. Zgłoszenie nr 407200. Biuletyn Urzędu Patentowego 43 (2015), s. 12
51. Surowska B., Bieniaś J., Trzciński A., Jakubczak P., Majerski K., *Laminat metalo-wopolimerowy*. Zgłoszenie nr 407201. Biuletyn Urzędu Patentowego 43 (2015), s. 12
52. Surowska B., Bieniaś J., Trzciński A., Jakubczak P., Majerski K., *Laminat metalo-wopolimerowy*. Zgłoszenie nr 407202. Biuletyn Urzędu Patentowego 43 (2015), s. 12
53. Surowska B., Bieniaś J., Trzciński A., Ostapiuk M., Jakubczak P., Majerski K., *Sposób wytwarzania laminatu aluminium-węgiel-aluminium i laminat typu aluminium-węgiel-aluminium*. Zgłoszenie nr 407557. Biuletyn Urzędu Patentowego 43 (2015), s.11
54. Surowska B., Bieniaś J., Trzciński A., Szaraniec B., Jakubczak P., Majerski K., Kowalczyk Ł., *Sposób wytwarzania laminatu metalowo włóknistego oraz laminat metalowo-włóknisty*. Zgłoszenie nr 405707. Biuletyn Urzędu Patentowego 43 (2015), s. 12–13

55. Surowska B., Bieniaś J., Trzciński A., Szaraniec B., Jakubczak P., Majerski K., Ostapiuk M., *Sposób wytwarzania laminatu metalowo włóknistego oraz laminat metalowo-włóknisty*. Zgłoszenie nr 405708. Biuletyn Urzędu Patentowego 43 (2015), s. 13
56. Surowska B., Bieniaś J., Trzciński A., Szaraniec B., Jakubczak P., Majerski K., Kowalczyk Ł., *Sposób wytwarzania laminatu metalowo włóknistego oraz laminat metalowo-włóknisty*. Zgłoszenie 405709. Biuletyn Urzędu Patentowego 43 (2015), s. 13
57. Vlot A., Gunnink J. W., *Fiber metal laminates: an introduction*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001
58. Vogelesang L. B., Vlot A., *Development of fibre metal laminates for advanced aerospace structures*. Journal of Materials Processing Technology 103 (2000), p. 1–5
59. Wu G., Yang J. M., *The mechanical behavior of glare laminates for aircraft structures*. JOM 75 (2005), p. 72–79
60. Botelho E. C., Silva R. A., Pardini L. C., Rezende M. C., *A review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminum hybrid composites for aircraft structures*. Materials Research 9 (2006), p. 247–256
61. Asundi A., Choi A. Y. N., *Fiber metal laminates: an advanced material for future aircraft*. Journal of Materials Processing Technology 63 (1997), p. 384–394
62. Alderliesten R., *Fatigue and fracture of fibre metal laminates*. Springer International Publishing AG, Cham, 2017
63. Vlot A., *GLARE – history of the development of a new aircraft material*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001
64. Gunnink J. W., Vlot A., de Vries T. J., van der Hoeven W., *Glare technology development 1997–2000*. Applied Composite Materials 9 (2002), p. 201–219
65. Sinke J., *Manufacturing of Glare, parts and structures*. Applied Composite Materials 10 (2003), p. 293–305
66. Sinke J., *Development of Fibre metal laminates: concurrent multi-scale modeling and testing*. Journal of Materials Science 41 (2006), p. 6777–6788
67. Hull D., Clyne T. W., *An Introduction to composite materials*. 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1996
68. Remmers J. J. C., de Borst R., *Delamination buckling of fibre metal laminates*. Composites Science and Technology 61 (2001), p. 2207–2213
69. Mania R. J., York Ch. B., *Buckling strength improvements for fibre metal laminates using thin-ply tailoring*. Composite Structures 159 (2017), p. 424–432

70. Banat D., Kolakowski Z., Mania R. J., *Investigations of profile buckling and post-buckling behaviour under axial compression*. Thin-Walled Structures 107 (2016), p. 335–344
71. Kubiak T., Mania R. J., *Hybrid versus FR laminate channel section columns – buckling and postbuckling behaviour*. Composite Structures 154 (2016), p. 142–149
72. Vries T. J. *Blunt and sharp notch behaviour of GLARE laminates*. PhD thesis, Delft University of Technology, Delft, 2001
73. Wu H., Wu L. L., *Use of rule of mixtures and metal volume fraction for mechanical property predictions of fibre-reinforced aluminium laminates*. Journal of Materials Science 29 (1994), p. 4583–4591
74. Spronk S. W. F., Sen I., Alderliesten R. C., *Predicting fatigue crack initiation in fibre metal laminates based on metal fatigue test data*. International Journal of Fatigue 70 (2015), p. 428–439
75. Khan S. U., Alderliesten R. C., Benedictus R., *Delamination in fiber metal laminates (GLARE) during fatigue crack growth under variable amplitude loading*. International Journal of Fatigue 33 (2011), p. 1292–1303
76. Alderliesten R. C., Homan J. J., *Fatigue and damage tolerance issues of Glare in aircraft structures*. International Journal of Fatigue 28 (2006), p. 1116–1123
77. Abdullah S., Fahrudin A., Syarif J., Omar M. Z., Zulkifli R., *Fatigue crack growth modelling of fibre metal laminate (FML) composite*. European Journal of Scientific Research 35 (2009), p. 43–53
78. Alderliesten R. C., *On the available relevant approaches for fatigue crack propagation prediction in Glare*. International Journal of Fatigue 29 (2007), p. 289–304
79. Khan S. U., Alderliesten R. C., Rans C. D., Benedictus R., *Application of a modified Wheeler model to predict fatigue crack growth in fibre metal laminates under variable amplitude loading*. Engineering Fracture Mechanics 77 (2010), p. 1400–1416
80. Alderliesten R. C. *Analytical prediction model for fatigue crack propagation and delamination growth in Glare*. International Journal of Fatigue 29 (2007), p. 628–646
81. Shim D. J., Alderliesten R. C., Spearing S. M., Burianek D. A., *Fatigue crack growth prediction in GLARE hybrid laminates*. Composites Science and Technology 63 (2003), p. 1759–1767
82. Burianek D. A., Spearing S. M., *Fatigue damage in titanium-graphite hybrid laminates*. Composites Science and Technology 62 (2002), p. 607–617

83. Rhymer D. W., Johnson W. S., *Fatigue damage mechanisms in advanced hybrid titanium composite laminates*. International Journal of Fatigue 24 (2002), p. 995–1001
84. Homan J. J., *Fatigue initiation in fibre metal laminates*. International Journal of Fatigue 28 (2006), p. 366–374
85. Marissen R., *Fatigue mechanisms in Arall, a fatigue resistant hybrid aluminum aramid composite material*. Fatigue 87 (1987), p. 1271–1279
86. Yang J-M., *Damage tolerance and durability of fiber metal laminates for Aircraft Structures*. FAA JAMS 2006 Technical Review Meeting, University of Washington, 20–22 June 2006
87. Huang Y., Liu J., Huang X., Zhang J., Yue G., *Delamination and fatigue crack growth behavior in fiber metal laminates (Glare) under single overloads*. International Journal of Fatigue 78 (2015), p. 53–60
88. Alderliesten R. C., *Fatigue crack propagation and delamination growth in Glare*. Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Delft, 2005
89. Alderliesten R. C., Schijve J., van der Zwaag S., *Application of the energy release rate approach for delamination growth in Glare*. Engineering Fracture Mechanics 73 (2006), p. 697–709
90. Johnson W. S., Hammond M. W., *Crack growth behavior of internal titanium plies of a fiber metal laminate*. Composites Part A 39 (2008), p. 1705–1715
91. Wilson G. S., Alderliesten R. C., Benedictus R., *A generalized solution to the crack bridging problem of fiber metal laminates*. Engineering Fracture Mechanics 105 (2013), p. 65–85
92. Zaal K. J. J. M., *An experimental study of the angled crack in Glare 3*. Delft University of Technology, Delft, 1993
93. Gupta M., Alderliesten R. C., Benedictus R., *Crack paths in fibre metal laminates: role of fibre bridging*. Engineering Fracture Mechanics 108 (2013), p. 183–194
94. Alderliesten R. C., Hagenbeek M., Homan J. J., Hooijmeijer P. A., De Vries T. J., Vermeeren C. A. J. R., *Fatigue and damage tolerance of Glare*. Applied Composite Materials 10 (2003) p. 223–242
95. Botelho E. C., Pardini L. C., Rezende M. C. *Hygrothermal effects on damping behavior of metal/glass fiber/epoxy hybrid composites*. Materials Science and Engineering A399 (2005), p. 190–198

96. Borgonje B., Ypma M. S., *Long term behaviour of Glare*. Applied Composite Materials 10 (2003), p. 243–255
97. Botelho E. C., Pardini L. C., Rezende M. C., *Evaluation of hygrothermal effects on the shear properties of Carall composites*. Materials Science and Engineering A 452–453 (2007), p. 292–301
98. Botelho E. C., Almeida R. S., Pardini L. C., Rezende M. C., *Influence of hygrothermal conditioning on the elastic properties of Carall laminates*. Applied Composite Materials 14 (2007), p. 209–222
99. Kinloch A. J., *Adhesion and adhesives: science and technology*. Springer, Dordrecht, 1987
100. Hombergsmeier E., *Hybrider leichtbau im flugzeugbau von Glare bis HTCL*. Hybridica forum hybridbauweisen und multimaterialsysteme für innovative leichtbaulösungen, München, Germany, 9 November 2010
101. Alexopoulos N. D., Dalakouras C. J., Skarvelis P., Kourkoulis S. K., *Accelerated corrosion exposure in ultra thin sheets of 2024 aircraft aluminium alloy for Glare applications*. Corrosion Science 55 (2012), p. 289–300
102. Wang W. X., Takao Y., Matsubara T., *Galvanic corrosion-resistant carbon fiber metal laminates*. 16th International Conference on Composite Materials, 8–13 July 2007, Kyoto, Japan, conference proceedings, p. 1–10
103. Hihara L. H., Latanision R. M., *Galvanic corrosion of aluminium matrix composites*. Corrosion 48 (1992), p. 546–552
104. Gebhard A., Bayerl T., Schlarb A. K., Friedrich K., *Increased wear of aqueous lubricated short carbon fiber reinforced polyetheretherketone (PEEK/SCF) composites due to galvanic fiber corrosion*. Wear 268 (2010), p. 871–876
105. Peng Z., Nie X., *Galvanic corrosion property of contacts between carbon fiber cloth materials and typical metal alloys in an aggressive environment*. Surface and Coatings Technology, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.098>
106. Bienias J., Surowska B., Ostapiuk M., *Wytwarzanie i analiza strukturalna laminatów tytan kompozyt wzmacniany włóknami węglowymi oraz szklanymi*. Inżynieria Materiałowa 3 (2012), s. 210–214
107. <http://technology.nasa.gov/patent/LAR-TOPS-6>, July 2016

108. Ortiz de Mendibil I., Aretxabaleta L., Sarrionandia M., Mateos M., Aurrekoetxea J., *Impact behaviour of glass fibre-reinforced epoxy/aluminium fibre metal laminate manufactured by vacuum assisted resin transfer moulding*. Composite Structures 140 (2016), p. 118–124
109. Pleitner J., *Airbus costumer benefit from fiber metal laminates*. ESAS, Ref. L53PR0605135, 2006
110. Woerden H. J. M., Sinke J., Hooijmeijer P. A., *Maintenance of Glare structures and Glare as riveted or bonded repair material*. Applied Composite Materials 10 (2003), p. 307–329
111. <http://www.fmlc.nl/your-market/>, July 2016
112. Lamarre A., *Ultrasonic phased-array for aircraft maintenance*. Innovation in NDT, Amsterdam, November 2009
113. Cortes P., Cantwell W. J., *The impact properties of high-temperature fiber-metal laminates*. Journal of Composite Materials 41 (2007), p. 613–632
114. Antipov V. V., Senatorova O. G., Beumler T., Ijpma M., *Investigation of a new fibre metal laminate (FML) family on the base of Al-Li-alloy with lower density*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 43 (2012), p. 350–355
115. Li H., Hu Y., Xu Y., Wang W., Zheng X., Liu H., Tao J., *Reinforcement effects of aluminum-lithium alloy on the mechanical properties of novel fiber metal laminate*. Composites Part B 82 (2015), p. 72–77
116. Poodts E., Ghelli D., Brugo T., Panciroli R., Minak G., *Experimental characterization of a fiber metal laminate for underwater applications*. Composite Structures 129 (2015), p. 36–46
117. Khalili S. M. R., Mittal R. K., Gharibi Kalibar S., *A study of the mechanical properties of steel/aluminium/GRP laminates*. Materials Science and Engineering A 412 (2005), p. 137–140
118. Reyes G., Gupta S., *Manufacturing and mechanical properties of thermoplastic hybrid laminates based on DP500 steel*. Composites Part A 40 (2009), p. 176–183
119. Li H., Hu Y., Fu X., Zheng X., Liu H., Tao J., *Effect of adhesive quantity on failure behavior and mechanical properties of fiber metal laminates based on the aluminum–lithium alloy*. Composite Structures 152 (2016), p. 687–692
120. Li H., Hu Y., Liu C., Zheng X., Liu H., Tao J., *The effect of thermal fatigue on the mechanical properties of the novel fiber metal laminates based on aluminum–lithium alloy*. Composites Part A 84 (2016), p. 36–42

121. Pärnänen T., Alderliesten R., Rans C., Brander T., Saarela O., *Applicability of AZ31B-H24 magnesium in fibre metal laminates – an experimental impact research*. Composite Structures 83 (2008), p. 247–258
122. Múgica J. I., Aretxabaleta L., Ulacia I., Aurrekoetxea J., *Impact characterization of thermoformable fibre metal laminates of 2024-T3 aluminium and AZ31B-H24 magnesium based on self-reinforced polypropylene*. Composites Part A 61 (2014), p. 67–75
123. Beumler T., *Fiber metal laminate structures – from laboratory to application. Overview and Selected Items*. Presented to the Royal Aerospace Society Hamburg Branch at Hamburg University of Applied Science, 29 November 2009
124. Sinmazçelik T., Avcu E., Bora M. O., Çoban O., *A review: fibre metal laminates, background, bonding types and applied test methods*. Materials and Design 32 (2011), p. 3671–3685
125. Abouhamzeh M., Sinke J., Benedictus R., *Investigation of curing effects on distortion of fibre metal laminates*. Composite Structures 122 (2015), p. 546–552
126. Abouhamzeh M., Sinke J., Jansen K. M. B., Benedictus R., *Closed form expression for residual stresses and warpage during cure of composite laminates*. Composite Structures 133 (2015), p. 902–910
127. Müller B., Hagenbeek M., Sinke J., *Thermal cycling of (heated) fibre metal laminates*. Composite Structures 152 (2016), p. 106–116
128. Molitor P., Young T., *Adhesives bonding of a titanium alloy to a glass fibre reinforced composite material*. International Journal of Adhesion and Adhesives 22 (2002), p. 101–107
129. Cortes P., Cantwell W. J., *The prediction of tensile failure in titanium-based thermoplastic fibre–metal laminates*. Composites Science and Technology 66 (2006), p. 2306–2316
130. Kolesnikov B., Herbeck L., Fink A., *CFRP/titanium hybrid material for improving composite bolted joints*. Composite Structures 83 (2008), p. 368–380
131. Yamaguchi T., Okabe T., Yashiro S., *Fatigue simulation for titanium/CFRP hybrid laminates using cohesive elements*. Composites Science and Technology 69 (2009), p. 1968–1973
132. Fink S. A., Sophabmixay S., DuMars W., *Development of an improved surface preparation for titanium bonding and titanium graphite laminates for aircraft and space vehicle applications*. AIRTEC, 5th International Conference, 2–4 November 2010, Frankfurt, Germany, conference paper, p. 1–8

133. Le Bourlegat L. R., Damato C. A., da Silva D.F., Botelho E. C., Pardini L. C., *Processing and mechanical characterization of titanium-graphite hybrid laminates*. Journal of Reinforced Plastics and Composites 29 (2010), p. 3392–3400
134. Arai N., Ogasawara T., Yokozeki T., Ogawa T., *Mechanical properties of CFRP/Ti-alloy laminated composites*. 16th International Conference on Composite Materials, 8-13 July 2007, Kyoto, Japan, conference proceedings, p. 1–7
135. Bernhardt S., Ramulu M., Kobayashi A. S., *Low-velocity impact response characterization of a hybrid titanium composite laminate*. Journal of Engineering Materials and Technology 129 (2007), p. 220–226
136. Burianek D. A., Giannakopoulos A. E., Spearing S. M., *Modeling of facesheet crack growth in titanium–graphite hybrid laminates, part I*. Engineering Fracture Mechanics 70 (2003), p. 775–798
137. Alderliesten R., Rans C., Benedictus R., *The applicability of magnesium based fibre metal laminates in aerospace structures*. Composites Science and Technology 28 (2008), p. 2983–2993
138. Cortés P., Cantwell W. J., *The fracture properties of a fibre-metal laminate based on magnesium alloy*. Composites Part B 37 (2006), p. 163–170
139. Asaee Z., Shadlou S., Taheri F., *Low-velocity impact response of fiberglass/magnesium FMLs with a new 3D fiberglass fabric*. Composite Structures 122 (2015), p. 155–165
140. Lee B. E., Park E. T., Kim J., Kang B. S., Song W. J., *Analytical evaluation on uniaxial tensile deformation behavior of fiber metal laminate based on SRPP and its experimental confirmation*. Composites, Part B 67 (2014), p. 154–159
141. Abdullah M. R., Cantwell W. J., *The impact resistance of polypropylene-based fibre-metal laminates*. Composite Science and Technology 66 (2006), p. 1682–1693
142. Reyes G., Kang H., *Mechanical behavior of lightweight thermoplastic fiber–metal laminates*. Journal of Materials Processing Technology 186 (2007), p. 284–290
143. Carrillo J. G., Cantwell W. J., *Mechanical properties of a novel fiber-metal laminate based on a polypropylene composite*. Mechanics of Materials 41 (2009), p. 828–838
144. Iriondo J., Aretxabaleta L., Aizpuru A., *Characterisation of the elastic and damping properties of traditional FML and FML based on a self-reinforced polypropylene*. Composite Structures 131 (2015), p. 47–54

145. Kalyanasundaram S., DharMalingam S., Venkatesan S., Sexton A., *Effect of process parameters during forming of self-reinforced – PP based fiber metal laminate*. Composite Structures 97 (2013), p. 332–337
146. Driver D., *Adhesive bonding for aerospace applications; in high performance materials in aerospace*; Ed: Flower H. M, Springer, Dordrecht, 1995, p. 318–339
147. Venables J. D., *Review adhesion and durability of metal-polymer bonds*. Journal of Materials Science 19 (1984), p. 2431–2453
148. Dillard D. A. [Ed], *Advances in structural adhesive bonding*. Woodhead Publishing, Cambridge, 2010
149. Baldan A., *Adhesion phenomena in bonded joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives 38 (2012), p. 95–116
150. Olszówka-Myalska A., *Struktura połączenia między osnową aluminiową i cząstkami wzmacniającymi w kompozytach*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004
151. Oosting R., *Toward a new durable and environmentally compliant adhesive bonding process for aluminium alloys*. Delft University of Technology, The Netherlands, Delft, 1995
152. Allen K. W., *A Review of contemporary views of theories of adhesion*. The Journal of Adhesion 21 (1987), p. 261–277
153. Petrie E., *Handbook of adhesives and sealants*. 2nd ed., McGraw-Hill Education, New York, 2007
154. Pizzi A., Mittal K. L., *Handbook of adhesive technology*. 2nd ed. Revised and expanded, Marcel Dekker, New York, 2003
155. Ebnesajjad S., *Handbook of adhesives and surface prepration: technology, applications and manufacturing*, William Andrew, Oxford, 2010
156. Critchlow G. W., Yendall K. A., Bahrani D., Quinn A., Andrews F., *Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys*. International Journal of Adhesion and Adhesives 26 (2006), p. 419–453
157. Mittal K. L., Pizzi A., *Adhesion promotion techniques technological applications*. Marcel Dekker, New York, 1999
158. Żenkiewicz M., *Methods for the calculation of surface free energy of solids*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 24 (2007), p. 137–145
159. Żenkiewicz M., *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*. WNT, Warszawa, 2000

160. Owens D. K, Wendt R. C., *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science 13 (1969), p. 1741–1747
161. Rudawska A., *Wybrane zagadnienia konstituowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych*. Politechnika Lubelska, Lublin, 2013
162. Molitor P., Barron V., Young T., *Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review*. International Journal of Adhesion and Adhesives 21 (2001), p. 129–136
163. Vanithakumari S. C., George R. P., Kamachi Mudali U., *Influence of silanes on the wettability of anodized titanium*. Applied Surface Science 292 (2014), p. 650–657
164. Ochoa-Putman C., Vaidya U. K., *Mechanisms of interfacial adhesion in metal-polymer composites-effect of chemical treatment*. Composites Part A 42 (2011), p. 906–915
165. Botelho E. C., Silva R. A., Pardini L. C., Rezende M. C., *Evaluation of adhesion of continuous fiber-epoxy composite/aluminum laminates*. Journal of Adhesion Science and Technology 18 (2004), p. 1799–1813
166. Kłonica M., Kuczmazewski J., *Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle*. Advances in Science and Technology Research Journal 11 (2017), p. 66–74
167. Rudawska A., Jacniacka E., *Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method*. International Journal of Adhesion and Adhesives 29 (2009), p. 451–457
168. Critchlow G. W., Brewis D. M., *Review of surface pretreatments for titanium alloys*. International Journal of Adhesion and Adhesives 15 (1995), p. 161–172
169. Dominczuk J., Kuczmazewski J., *Modelling of adhesive joints and predicting their strength with the use of neural network*. Computational Materials Science 43 (2008), p. 165–170
170. Kwiatkowski M., Kłonica M., Kuczmazewski J., Satoh S., *Comparative analysis of energetic properties of Ti6Al4V titanium and EN-AW-2017A(PA6) aluminum alloy surface layers for an adhesive bonding application*. Ozone-Science and Engineering 35 (2013), p. 220–228
171. Kuczmazewski J., Kłonica M., Pieśko P., Zagórski I., *Klejenie w technologii szybkiego prototypowania*. Mechanik 12 (2015), s. 117–120
172. Kuczmazewski J., *Fundamentals of metal-metal adhesive joint design*. Polish Academy of Sciences, Lublin Branch, Lublin, 2006

173. Rudawska A., Danczak I., Müller M., Valasek P., *The effect of sandblasting on surface properties for adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives 70 (2016), p. 176–190
174. Rudawska A., *Adhesive joint strength of hybrid assemblies: titanium sheet-composites and aluminium sheet-composites-experimental and numerical verification*. International Journal of Adhesion and Adhesives 30 (2010), p. 574–582
175. Beneke M., Nixon S., *Chromate free surface pre-treatments for aluminium alloys*. ASETSDefense Workshop 2016: Sustainable Surface Engineering for Aerospace and Defense, Orlando, USA, 6–8 December 2016
176. Larson C., Smith J. R., Armstrong G. J., *Current research on surface finishing and coatings for aerospace bodies and structures – a review*. Transactions of the Institute of Metal Finishing 91 (2013), p.120–132
177. Park S. Y., Choi W. J., Choi H. S., Kwon H., Kim S. H., *Recent trends in surface treatment technologies for airframe adhesive bonding processing: a review (1995–2008)*. The Journal of Adhesion 86 (2010), p. 192–221
178. Kriesch G., Fullen Warren J., *Overview: Aerospace anodize finishes, products finishing*. 19th Annual International Anodizing Conference and Exposition, Montre-al-Quebec, Canada, 5–7 October 2010
179. Wegman R. F., Van Twisk J., *Surface preparation techniques for adhesive bonding*. 2nd ed., Elsevier Inc., Oxford, 2013
180. Critchlow G. W., Brewis D. M., *Review of surface pretreatments for aluminium alloys*. International Journal of Adhesion and Adhesives 16 (1996), p. 255–275
181. Prolongo S. G., Uren A., *Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy–aluminium joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives 29 (2009), p. 23–31
182. Rider A. N., *Factors influencing the durability of epoxy adhesion to silane pretreated aluminium*. International Journal of Adhesion and Adhesives 26 (2006), p. 67–78
183. Lefebvre D. R., Ahn B. K., Dillard D. A., Dillard J. G., *The effect of surface treatments on interfacial fatigue crack initiation in aluminum/epoxy bonds*. International Journal of Fracture 114 (2002), p. 191–202
184. Sang Park S. Y, Choi W. J, Choi H. S, Kwon H., Kim S. H., *Effects of surface pretreatment and void content on Glare laminate process characteristics*. Journal of Materials Processing Technology 210 (2010), p. 1008–1016

185. Davis G. D., Venables J. D., *Surface treatments of metal adherends*. In: *The mechanics of adhesion*; Ed: Dillard D. A., Pocius A. V., Elsevier Science, Amsterdam, 2002
186. Bjorgum A., Lapique F., Walmsley J., Redford K., *Anodising as pre-treatment for structural bonding*. International Journal of Adhesion and Adhesives 23 (2003), p. 401–412
187. Patermarkis G., Moussoutzanis K., *Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium*. Electrochimica Acta 40 (1995), p. 699–708
188. Sheasby P. G., Pinner B., *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*. 6th ed. ASM International, Ohio, Materials Park, 2001
189. Domingues L., Fernandes J. C. S., Da Cunha Belo M., Ferreira M. G. S., Guerra-Rosa L., *Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications*. Corrosion Science 45 (2003), p. 149–160
190. Savas T. P., Earthman J. C., *Fatigue crack nucleation studies on sulfuric acid anodized 7075-T73 aluminum*. Journal of Materials Engineering and Performance 23 (2014), p. 2131–2138
191. *Poradnik galwanotechnika*. WNT, Warszawa, 2002
192. Alwitt R. S., McClung R. C., *Mechanical properties of anodized aluminum coatings*. The Proceedings of the 79th AESF Annual Technical Conference SUR/FIN'92, 22–25 June 1992. Atlanta, USA, p. 142–152
193. Assefpour-Dezfuly M., Vlachos C., Andrews E. H., *Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces*. Journal of Materials Science 19 (1984), p. 3626–3639
194. Ditchek B. M., Breen K. R., Venables J. D., *Bondability of Ti adherends*. Final report MML TR-80-17-c, Martin Marietta Laboratories, Baltimore, USA, 1980
195. Mertens T., Gammel F. J., Kolb M., Rohr O., Kotte L., Tschöcke S., Kaskel S., Krupp U., *Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium*. International Journal of Adhesion and Adhesives 34 (2012), p. 46–54
196. Critchlow G. W., *Review of the methods for the surface treatment of titanium*. In: *Review of substrate surface treatments*. MTS Project 4, Report No. 2, Oxford Brookes University, UK, 1993
197. Natan M., Breen K. R., Venables J. D., *Bondability of Ti adherends. II. Humid environmental effects*. Final Report MML TR 81-42(c), Department of the Navy, Naval Air Systems Command, Washington, 1981
198. Brown S. R., Pilla G. J., *Titanium surface treatments for adhesive bonding*. Report No. NADC-82032-60, Naval Air Development Center, Warminster, Pennsylvania, 1982

199. Roche A. A., Solomon J. S., Baun W. L., *Phosphate-fluoride etching effects on titanium alloy surfaces*. Applications of Surface Science 7 (1981), p. 83–96
200. Hamilton W. C., Wegman R. F., *Process for producing stabilized anatase titanium dioxide surfaces for durable adhesive bonding*. United States Patent 392811, 1975
201. Bhowmik S., Bonin, H. W., Bui V. T., Weir, R. D., *Durability of adhesive bonding of titanium in radiation and aerospace environments*. International Journal of Adhesion and Adhesives 26 (2006), p. 400–405
202. Bhowmik S., Benedictus R., Poulis J. A., Bonin H. W., Bui V. T., *High-performance nanoadhesive bonding of titanium for aerospace and space applications*. International Journal of Adhesion and Adhesives 293 (2009), p. 259–267
203. He P., Chen K., Yu B., Yue Ch. Y., Yang J., *Surface microstructures and epoxy bonded shear strength of Ti6Al4V alloy anodized at various temperatures*. Composites Science and Technology 82 (2013), p. 15–22
204. Yu Y-S., Xie L-S., Chen M-H., Wang N., Wang H., *Surface characteristics and adhesive strength to epoxy of three different types of titanium alloys anodized in NaTESi electrolyte*. Surface and Coatings Technology 280 (2015), p. 122–128
205. Mazzarolo A., Curioni M., Vicenzo A., Skeldon P., Thompson G. E., *Anodic growth of titanium oxide: electrochemical behaviour and morphological evolution*. Electrochimica Acta 75 (2012), p. 288–295
206. Matykina E., Garcia I., de Damborenea J. J., Arenas M. A., *Comparative determination of TiO₂ surface free energies for adhesive bonding application*. International Journal of Adhesion and Adhesives 31 (2011), p. 832–839
207. Galvis O. A., Quintero D., Castaño J. G., Liu H., Thompson G. E., Skeldon P., Echeverría F., *Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding*. Surface and Coatings Technology 269 (2015), p. 238–249
208. Aliasghari S., Němcová A., Skeldon P., Thompson G. E., *Influence of coating morphology on adhesive bonding of titanium pre-treated by plasma electrolytic oxidation*. Surface and Coatings Technology 289 (2016), p. 101–109
209. Wang H-Y., Zhu R-F., Lu Y-P., Xiao G-Y., Zhao X-Ch., He K., Yuan Y. F., Li Y., Ma X-N., *Preparation and properties of plasma electrolytic oxidation coating on sand-blasted pure titanium by a combination treatment*. Materials Science and Engineering C 42 (2014), p. 657–664

210. Wu H., Lu X., Long B., Wang X., Wang J., Jin Z., *The effects of cathodic and anodic voltages on the characteristics of porous nanocrystalline titania coatings fabricated by microarc oxidation*. Materials Letters 59 (2005), p. 370–375
211. Liu J., Chaudhury M. K., Berry D. H., Seebergh J. E., Osborne J. H., Blohowiak K. Y., *Fracture behavior of an epoxy/aluminum interface reinforced by sol–gel coatings*. Journal of Adhesion Science and Technology 20 (2006), p. 277–305
212. Molitor P., Young T., *Investigations into the use of excimer laser irradiation as a titanium alloy surface treatment in a metal to composite adhesive bond*. International Journal of Adhesion and Adhesives 24 (2004), p. 127–134
213. Kłonica M., Kuczmazewski J., Ozonek J., *Ocena porównawcza właściwości energetycznych warstwy wierzchniej stopu tytanu*. Inżynieria Materiałowa 5 (2009), s. 396–399.
214. Kłonica M., Kuczmazewski J., *Ozonowanie jako metoda aktywowania warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w operacjach klejenia*. Technologia i Automatyzacja Montażu 2 (2011), s. 38–46
215. Kłonica M., Kuczmazewski J., Kwiatkowski M., Ozonek J., *Polyamide 6 surface layer following ozone treatment*. International Journal of Adhesion and Adhesives 64 (2016), p. 179–187
216. Kłonica M., Kuczmazewski J., *Wpływ stężenia ozonu na stan energetyczny warstwy wierzchniej stopu tytanu Ti-6Al-4V*. Inżynieria Materiałowa 4 (2012), s. 328–332
217. Sathyanarayana M. N., Yaseen M., *Role of promoters in improving adhesion of organic coatings to a substrate*. Progress in Organic Coatings 26 (1995), p. 275–313
218. Petrie E. M., *Silanes as primers and adhesion promoters for metal substrates*. Metal Finishing 105 (2007), p. 85–93
219. Abel M-L., Allington R. D., Digby R. P., Porritt N., Shaw S. J., Watts J. F., *Understanding the relationship between silane application conditions bond durability and locus of failure*. International Journal of Adhesion and Adhesives 26 (2006), p. 2–15
220. Salstela J., Suvanto M., Pakkanen T. T., *Influence of hierarchical micro-micro patterning and chemical modifications on adhesion between aluminum and epoxy*. International Journal of Adhesion and Adhesives 66 (2016), p.128–137
221. Materne T., de Buyl F., Witucki G. L., *Organosilane technology in coating applications: review and perspectives*. Dow Corning Corporation, USA, Form No. 26-1402A-01, 2012, p. 1–15

222. Vlot A., *Low-velocity impact loading on fibre reinforced aluminium laminates (Arall and Glare) and other aircraft sheet materials*. Raport LR-718, Delft University of Technology, Delft, 1993
223. Liu A. F., *Mechanics and mechanisms of fracture: an introduction*. ASM International, Ohio, Materials Park, 2005
224. Abrate S., *Impact engineering of composite structures*. CISM Courses and Lectures, Vol. 526, Springer, Wien-New York, 2011
225. Olsson R., *Low- and medium-velocity impact as a cause of failure in polymer matrix composites*. In: *Failure mechanisms in polymer matrix composites. Criteria, testing and industrial applications*; Ed: Robinson P., Greenhalgh E. S., Pinho S., Woodhead Publishing, Cambridge 2012
226. Richardson M. O. W., Wisheart M. J., *Review of low-velocity impact properties of composite materials*. Composites Part A 27 (1996), p. 1123–1131
227. Abrate S., *Impact on composite structures. Chapter 4: Low-velocity impact damage*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998, p. 135–160
228. Sadighi M., Alderliesten R. C., Benedictus R., *Impact resistance of fiber-metal laminates: a review*. International Journal of Impact Engineering 49 (2012), p. 77–90
229. Li Y., Xuefeng A., Xiaosu Y., *Comparison with low-velocity impact and quasi-static indentation testing of foam core sandwich composites*. International Journal of Applied Physics and Mathematics 2 (2012), p. 58–62
230. Kwon Y. S., Sankar B. V., *Indentation-flexure and low-velocity impact damage in graphite epoxy laminates*. Journal of Composite Technology 2 (1993), p. 101–111
231. Dong H., An X., Yi X., Su Z., *The use of quasi-static indentation testing to evaluate low-velocity impact resistance of ex-situ toughened composite*. Applied Mechanics and Materials 697 (2015), p. 35–40
232. Bieniaś J., Jakubczak P., Surowska B., *Comparison of polymer composites behavior to low-velocity impact and quasi-static indentation*. Composites Theory and Practice 3 (2013), p. 155–159
233. Sohn M. S., Hu X. Z., Kimb J. K., Walker L., *Impact damage characterization of carbon fibre/epoxy composites with multi-layer reinforcement*. Composites Part B 31 (2000), p. 681–691

234. Lemanski S. L., Nurick G. N., Langdon G. S., Simmons M. C., Cantwell W. J., Schleyer G. K., *Behaviour of fibre metal laminates subjected to localized blast loading-Part II: Quantitative analysis*. International Journal of Impact Engineering 34 (2007), p. 1223–1245
235. Lemanski S. L., Nurick G. N., Langdon G. S., Simmons M. S., Cantwell W. J., Schleyer G. K., *Understanding the behaviour of fibre metal laminates subjected to localised blast loading*. Composite Structures 76 (2006), p. 82–87
236. Varatharajoo R., Abdullah E. J., Majid D. L., Romli F. I., Mohd Rafie A. S., Ahmad K. A. *The behaviour of fibre-metal laminates under high velocity impact loading with different stacking sequences of Al alloy*. Applied Mechanics and Materials 225 (2012), p. 213–218
237. Langdona G. S., Lemanski S. L., Nurick G. N., Simmons M. C., Cantwell W. J., Schleyer G. K., *Behaviour of fibre-metal laminates subjected to localised blast loading: Part I-Experimental observations*. International Journal of Impact Engineering 34 (2007), p. 1202–1222
238. Dziendzikowski M., Kurnyta A., Dragan K., Klysz S., Leski, A., *In situ barely visible impact damage detection and localization for composite structures using surface mounted and embedded PZT transducers: a comparative study*. Mechanical Systems and Signal Processing 78 (2016), p. 91–106
239. Guan Z., Yang Ch., *Low-velocity impact and damage process of composite laminates*. Journal of Composite Materials 36 (2002), p. 851–871
240. Yang F. J., Cantwell W. J., *Impact damage initiation in composite materials*. Composite Science and Technology 70 (2010), p. 336–342
241. Tai N. H., Yipa M. C., Lin J. L., *Effects of low-energy impact on the fatigue behavior of carbon/epoxy composites*. Composite Science and Technology 58 (1998), p. 1–8
242. Cantwell W. J., Curtis P., Morton J., *An assessment of the impact performance of CFRP reinforced with high strain carbon fibres*. Composite Science and Technology 25 (1986), p. 133–148
243. Shikhmanter L., Cina B., Eldror I., *Fractography of CFRP composites damaged by impact and subsequently loaded statically to failure*. Composites 26 (1995), p. 154–160
244. Liaw B. M., Liu Y. X., Villars E. A., *Impact damage mechanisms in fiber-metal laminates*. Proceedings of the SEM Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics, 4-6 June 2001, Portland, USA, p. 536–539
245. Caprino G., Spatarob G., Del Luongo S., *Low-velocity impact behaviour of fibre-glass-aluminium laminates*. Composites Part A 35 (2004), p. 605–616

246. Yarmohammad Tooski M., Alderliesten R. C., Ghajar R., Khalili S. M. R., *Experimental investigation on distance effects in repeated low velocity impact on fiber-metal laminates*. Composite Structures 99 (2013), p. 31–40
247. Lawcock G. D., Ye L., Mai Y. W., Sun C. T., *Effects of fibre/matrix adhesion on carbon-fibre-reinforced metal laminates-II. Impact behavior*. Composites Science and Technology 57 (1997), p. 1621–1628
248. Vlot A., *Impact properties of fibre metal laminates*. Composites Engineering 3 (1993), p. 911–927
249. Vlot A., Krull M., *Impact damage resistance of various fibre metal laminates*. Journal de Physique IV France 7 (1997) C31045-C31050
250. Shim V. P. W., Yang L. M., *Characterization of the residual mechanical properties of woven fabric reinforced composites after low-velocity impact*. International Journal of Mechanical Sciences 47 (2005), p. 647–665
251. Short G. J., Guild F. J., Pavier M. J., *Post-impact compressive strength of curved GFRP laminates*. Composites Part A 33 (2002), p. 1487–1495
252. Sánchez-Sáez S., Barbero E., Navarro C., *Compressive residual strength at low temperatures of composite laminates subjected to low velocity impacts*. Composite Structures 85 (2008), p. 226–232
253. Davies G. A. O., Zhang X., *Impact damage prediction in carbon composite structures*. International Journal of Impact Engineering 16 (1994), p. 149–170
254. Lia C. F., Hub N., Yina Y. J., Sekinec H., Fukunaga H., *Low-velocity impact-induced damage of continuous fiber-reinforced composite laminates. Part I. An FEM numerical model*. Composites Part A 33 (2012), p. 1055–1062
255. Batra R. C., Gopinath G., Zheng J. Q., *Damage and failure in low energy impact of fiber-reinforced polymeric composite laminates*. Composites Structures 94 (2012), p. 540–547
256. Shyr T. W., Pan Y. H., *Impact resistance and damage characteristics of composite laminates*. Composite Structures 62 (2003), p. 193–203
257. Ullah H., Abdel-Wahab A. A., Harland A. R., Silberschmidt V. V., *Damage in woven CFRP laminates subjected to low velocity impacts*. Journal of Physics: Conference Series 382 (2012), p. 1–6

258. David-West O. S., Nash D. H., Banks W. M., *An experimental study of damage accumulation in balanced CFRP laminates due to repeated impact*. Composite Structures 83 (2008), p. 247–258
259. Lee J., Soutis C., Kong C., *Prediction of compression-after-impact (CAI) strength of CFRP laminated composites*. 18th International Conference on Composite Materials, 27–31 July 2009, Edinburgh, UK, conference proceedings p. 1–6
260. Salvetti M., Sbarufatti C., Gilioli A., Dziendzikowski M., Dragan K., Manes A., Giglio M., *On the mechanical response of CFRP composite with embedded optical fibre when subjected to low velocity impact and CAI tests*. Composite Structures 179 (2017), p. 21–34
261. Christoforou A. P., Swanson S. R., *Strength loss in composite cylinders under impact*. ASME Journal of Engineering Materials and Technology 110 (1988), p. 180–184
262. Nakatani H., Kosaka T., Osaka K., Sawada Y. *Damage characterization of titanium/GFRP hybrid laminates subjected to low-velocity impact*. Composite Part A 42 (2011), p. 772–781
263. Li X., Zhang X., Zhang H., Yang J., Nia A. B., Chai G. B., *Mechanical behaviors of Ti/CFRP/Ti laminates with different surface treatments of titanium sheets*. Composite Structures 163 (2017), p. 21–31
264. Liu Y., Liaw B., *Effects of constituents and lay-up configuration on drop-weight tests of fiber-metal laminates*. Applied Composite Materials 17 (2010) p. 43–62
265. Auffret A., Gennai A., *New aluminium alloys for Glare*. In: *Fibre metal laminates: an introduction*; Ed: Vlot A., Gunnink J. W., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001, p. 79–97
266. Vlot A., *Impact loading on fibre metal laminates*. International Journal of Impact Engineering 18 (1996), p. 291–307
267. Liu Y. X., Liaw B. M., *Drop-weight impact on fiber-metal laminates using various indenters*. Proceedings of the SEM X International Congress and Exposition on Experimental and Applied Mechanics, 7–10 June 2004, Costa Mesa, USA, paper No. 386
268. Bagnoli F., Bernabei M., Figueroa-Gordon D., Irving P. E., *The response of aluminium/Glare hybrid materials to impact and to in-plane fatigue*. Materials Science and Engineering A 523 (2009), p. 118–124

269. Ardakani M. A., Khatibi A. A., Ghazavi S. A., *A study on the manufacturing of glass-fiber-reinforced aluminum laminates and the effect of interfacial adhesive bonding on the impact behavior*. Proceedings of the 11th International Congress and Exposition, 2–5 June 2008, , Orlando, USA, p. 1–9
270. Caprino G., Lopresto V., Iaccarino P., *A simple mechanistic model to predict the macroscopic response of fiberglass-aluminium laminates under low-velocity impact*. Composite Part A 38 (2007), p. 290–300
271. Starikov R., *Assessment of impact response of fiber metal laminates*. International Journal of Impact Engineering 59 (2013), p. 38–45
272. Fan J., Guan Z. W., Cantwell W. J., *Numerical modelling of perforation failure in fibre metal laminates subjected to low velocity impact loading*. Composite Structures 93 (2011), p. 2430–2436
273. Song S. H., Byun Y. S., Ku T. W., Song W. J., Kim J., Kang B. S., *Experimental and numerical investigation on impact performance of carbon reinforced aluminum laminates*. Journal of Materials Science and Technology 26 (2010), p. 327–332
274. Guo-Cai Y., Lin-Zhi W., Li M., Jian X., *Low velocity impact of carbon fiber aluminum laminates*. Composite Structures 119 (2015), p. 757–766
275. Lopes C. S., Sádaba S., González C., LLorca J., Camanho P. P., *Physically-sound simulation of low-velocity impact on fibre reinforced laminates*. International Journal of Impact Engineering 92 (2016), p. 3–17
276. Sitnikova E., Guan Z. W., Schleyer G. K., Cantwell W. J., *Modelling of perforation failure in fibre metal laminates subjected to high impulsive blast loading*. International Journal of Solids and Structures 51 (2014), p. 3135–3146
277. Morinière F. D., Alderliesten R. C., Benedictus R., *Modelling of impact damage and dynamics in fibre-metal laminates – a review*. International Journal of Impact Engineering 67 (2014), p. 27–38
278. Chai G.B., Manikandan P., *Low velocity impact response of fibre-metal laminates-a review*. Composite Structures 107 (2014), p. 363–381
279. Orifici A. C., Herszberg I., Thomson R. S., *Review of methodologies for composite material modelling incorporating failure*. Composite Structures 86 (2008), p. 194–210
280. Morinière F. D., Alderliesten R. C., Benedictus R., *Low-velocity impact energy partition in Glare*. Mechanics of Materials 66 (2013), p. 59–68

281. Payeganeh G. H., Ashenai Ghasemi F., Malekzadeh K., *Dynamic response of fiber-metal laminates (FMLs) subjected to low-velocity impact*. Thin-Walled Structures 48 (2010), p. 62–70
282. González E. V., Maimí P., Camanho P. P., Lopes C. S., Blanco N. *Effects of ply clustering in laminated composite plates under low-velocity impact loading*. Composites Science and Technology 71 (2011), p. 805–817
283. Wang S. X., Wu L. Z., Ma L., *Low-velocity impact and residual tensile strength analysis to carbon fiber composite laminates*. Materials Design 31 (2010), p. 118–125
284. Sayer M., Bektas N. B., Sayman O., *An experimental investigation on the impact behavior of hybrid composite plates*. Composite Structures 92 (2010) p. 1256–1262
285. Kim J. H., Pierron F., Wisnom M. R., Avril S., *Local stiffness reduction in impacted composite plates from full-field measurements*. Composites Part A 40 (2009), p. 1961–1974
286. Laliberté J., Poon C., Straznicky P. V., *Low-velocity impact damage in Glare fibre-metal laminates*. Proceedings of the ICCM-12, July 5th 1999, Paris, France, paper 421
287. Manikandan P., Chai G. B., *A layer-wise behavioral study of metal based interply hybrid composites under low velocity impact load*. Composite Structures 117 (2014), p. 17–31
288. Schoeppner G. A., Abrate S., *Delamination threshold loads for low velocity impact on composite laminates*. Composites Part A 31 (2000), p. 903–915
289. Wu G., Yang J. M., Hahn H. T., *The impact properties and damage tolerance and of bi-directionally reinforced fibre metal laminates*. Journal of Material Science 42 (2007), p. 948–957
290. Chang F. K., Choi H. Y., Jeng S. T., *Study on impact damage in laminated composites*. Mechanics of Materials 10 (1990), p. 83–95
291. Liu D., *Impact-induced delamination-a view of bending stiffness mismatching*. Journal of Composite Materials 22 (1998), p. 674–692
292. Liu S., Kutlu Z., Chang F. K., *Matrix cracking and delamination in laminated composite beams subjected to a transverse concentrated line load*. Journal of Composite Materials 27 (1993), p. 436–470
293. Aymerich F., Priolo P., *Characterization of fracture modes in stitched and unstitched cross-ply laminates subjected to low-velocity impact and compression after impact loading*. International Journal of Impact Engineering 35 (2008), p. 591–608
294. Czarnocki P., *Delamination resistance of laminates with various stacking sequences against low velocity impacts*. Solid State Phenomena 240 (2016), p. 143–148

295. Greenhalgh E., Hiley M., *The assessment of novel materials and processes for the impact tolerant design of stiffened composite aerospace structures*. Composites Part A 34 (2003), p. 151–160
296. Greenhalgh E., *Failure analysis and fractography of polymer composites*. Woodhead Publishin, Cambridge, 2009
297. Morinière F. D., Alderliesten R. C., Yarmohammad Tooski M., Benedictus R., *Damage evolution in Glare fibre-metal laminate under repeated low velocity impact tests*. Central European Journal of Engineering 2 (2012), p. 603–611
298. Lim W. W., Mizumachi H., *Influence of rheological properties of adhesive polymer on strain energy release rate of mode II and adhesive shear strength*. Journal of Applied Polymer Science 66 (1997), p. 525–536
299. Liu D., Raju B. B., Dang X., *Impact perforation resistance of laminated and assembled composite plates*. International Journal of Impact Engineering 24 (2000), p. 733–746
300. Asaee Z., Taheri F., *Experimental and numerical investigation into the influence of stacking sequence on the low-velocity impact response of new 3D FMLs*. Composite Structures 140 (2016), p. 136–146
301. Seyed Yaghoubi A., Liu Y., Liaw B., *Stacking sequence and geometrical effects on low-velocity impact behaviors of Glare5 (3/2) fiber-metal laminates*. Journal of Thermoplastic Composite Materials 25 (2012), p. 223–247
302. Beaumont P. W. R., Riewald P. G., Zweben C., *Methods for improving the impact resistance of composite materials, in foreign object impact damage to composites*. ASTM Special Technical Publication 568, Philadelphia, 1973
303. Padaki N. V., Alagirusamy R., Deopura B. L., *Low velocity impact behavior of textile reinforced composites. Review article*. Indian Journal of Fibre and Textile Research 33 (2008), p. 189–202.
304. Rajkumar G. R., Krishna M., Narasimha Murthy H. N., Sharma S. C., Vishnu Mahesh K. R., *Investigation of repeated low velocity impact behaviour of GFRP /aluminium and CFRP /aluminium laminates*. International Journal of Soft Computing and Engineering 1 (2012), p. 50–58
305. Marannano G. V., Pasta A., *An analysis of interface delamination mechanisms in orthotropic and hybrid fiber-metal composite laminates*. Engineering Fracture Mechanics 74 (2007), p. 612–626

306. Nguyen A. T. T., Brandt M., Orifici A. C., Feih S., *Hierarchical surface features for improved bonding and fracture toughness of metal-metal and metal-composite bonded joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives 66 (2016), p. 81–92
307. Ardakani M. A., Khatibi A. A., Parsaiyan H., *An experimental study on the impact resistance of glass-fiber-reinforced aluminum (Glare) laminates*. 17th International Conference on Composite Materials, 27–31 July 2009, Edinburgh, UK
308. Bisle W., Meier T., Mueller S., Rueckert S., *In-service inspection concept for Glare-an example for the use of new UT array inspection systems*. 9th European Conference on NDT, 25–29 September 2006, Berlin, Germany
309. Sinke J., *Some inspection methods for quality control and in-service inspection of Glare*. Applied Composite Materials 10 (2003), p. 277–291
310. Ibarra-Castanedo C., Avdelidis N. P., Grinzato E. G., Bison P. G., Marinetti S., Plescanu C. C., Bendada A., Maldague X. P., *Delamination detection and impact damage assessment of Glare by active thermography*. International Journal of Materials and Product Technology 41 (2011), p. 5–16
311. Seyed Yaghoubi A., Liu Y. X., Liaw B. M., *Drop-weight impact studies of Glare 5 fiber-metal laminates*. Experimental and Applied Mechanics 6 (2011), p. 267–279
312. Speijer J., *Ultrasonic C-scan inspection of Airbus A380 Glare fuselage panels*. Netherlands Aerospace NDT Board, Level2/3 NDT Expert Day, 18th November 2009
313. Zhu S., Chai G. B., *Low-velocity impact response of fibre-metal laminates – experimental and finite element analysis*. Composites Science and Technology 72 (2012), p. 1793–1802
314. Sarlin E., Apostol M., Lindroos M., Kuokkala V-T., Vuorinen J., Lepistö T., Vippola M., *Impact properties of novel corrosion resistant hybrid structures*. Composite Structures 108 (2014), p. 886–893
315. Vo T. P., Guan Z. W., Cantwell W. J., Schleyer G. K., *Low-impulse blast behaviour of fibre-metal laminates*. Composite Structures 94 (2012), p. 954–965
316. Valvo P. S., *On the calculation of energy release rate and mode mixity in delaminated laminated beams*. Engineering Fracture Mechanics 165 (2016), p. 114–139
317. Abdullah M. R., Prawoto Y., Cantwell W. J. *Interfacial fracture of the fibre-metal laminates based on fibre reinforced thermoplastics*. Materials Design 66 (2015), p. 446–452.
318. Ning H., Li Y., Hu N., Arai M., Takizawa N. Liu Y., Wu L., Li J., Mo F., *Experimental and numerical study on the improvement of interlaminar mechanical properties of Al/CFRP laminates*. Journal of Materials Processing Technology 216 (2015), p. 79–88.

319. Reyes G. V., Cantwell W. J., *The mechanical properties of fibre-metal laminates based on glass fibre reinforced polypropylene*. Composites Science and Technology 60 (2000), p. 1085–1094
320. Castrodeza E. M., Bastian F. L., Perez Ipiña J. E., *Fracture toughness of unidirectional fiber-metal laminates: crack orientation effect*. Engineering Fracture Mechanics 72 (2005), p. 2268–2279.
321. Czarnocki P., *Czynniki warunkujące rozwój delaminacji wewnętrznych w laminatach polimerowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2005.

Streszczenie

Kształtowanie stanu powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych z włóknami węglowymi

W monografii przedstawiono dotychczas niewystarczająco scharakteryzowaną problematykę kształtowania struktury i właściwości powierzchni rozdziału metal-kompozyt w laminatach metalowo-włóknistych. Celem badawczym pracy było przedstawienie zależności pomiędzy strukturą warstwy wierzchniej metalu a adhezją na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, a także określenie roli powierzchni międzyfazowej w procesie zniszczenia laminatów w złożonym stanie obciążenia (obciążenia dynamicznego z niską prędkością). Wiązało się to z identyfikacją morfologii warstw wierzchnich i charakteru ich oddziaływania z kompozytem włóknistym w zależności od sposobu modyfikacji powierzchni metalu.

Przedmiotem badań były laminaty metalowo-włókniste z naprzemiennie ułożonymi warstwami metalu (stop aluminium 2024-T3 i czysty technicznie tytan cpTi grade 2) oraz kompozytu o osnowie epoksydowej wzmocnianego ciągłymi włóknami węglowymi. Przygotowanie powierzchni przeprowadzono poprzez wytworzenie warstw tlenkowych w procesie elektrochemicznym – utleniania anodowego w kwasie chromowym i alternatywnie siarkowym oraz w procesie chemicznym jaki stanowiła obróbka fosforanowo-fluorkowa.

Badania wykazały, że struktura, właściwości fizykochemiczne, w tym głównie charakterystyka porów odgrywają kluczową rolę we właściwościach połączenia adhezyjnego na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Dla uzyskania połączenia o oczekiwanych właściwościach adhezyjnych na powierzchni rozdziału metal-kompozyt korzystne jest zastosowanie warstwy tlenkowej utworzonej w procesie anodowania w kwasie chromowym. Właściwości te wynikają z cech fizykochemicznych nadawanych powierzchni aluminium. Wysoka wartość energii powierzchniowej, łatwość zwilżania, nano-chropowatość, porowata struktura zapewnia możliwość tworzenia obszaru międzyfazowego i redystrybucję naprężeń na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Powstały na powierzchni rozdziału metal-kompozyt obszar międzyfazowy jest połączeniem oddziaływań mechanicznych oraz chemicznych.

W pracy wykazano, że istnieje korelacja pomiędzy topografią i morfologią warstwy wierzchniej modyfikowanej poprzez odpowiednie procesy przygotowania a odpornością na rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Odporność na rozwarstwienia można uszereżować w kolejności (od najwyższej do najniższej): powierzchnia stopu aluminium poddana procesowi anodowania w kwasie chromowym, powierzchnia stopu aluminium poddana procesowi anodowania w kwasie siarkowym, powierzchnia tytanu poddana obróbce fosforanowo-fluorkowej.

Przeprowadzane badania odporności na obciążenia dynamiczne doświadczalnych laminatów metalowo-włóknistych potwierdzają, że przygotowanie powierzchni metalu, a tym samym kształtowanie powierzchni rozdziału metal-kompozyt ma bardzo istotny wpływ na charakterystykę zniszczenia laminatów. Odnotowano różnice w zależności od rodzaju badanych laminatów oraz sposobu przygotowania powierzchni metalu, a tym samym właściwości adhezyjnych w układzie metal-kompozyt. Dominującymi formami zniszczenia są pęknięcia włókien i osnowy a w szczególności rozwarstwienia na powierzchni rozdziału włókno wzmacniające-osnowa oraz rozwarstwienia na powierzchni rozdziału metal-kompozyt. Krytycznym elementem zniszczenia w laminatach metalowo-włóknistych, obok słabej adhezji na powierzchni rozdziału metal-kompozyt, jest słaba adhezja na powierzchni rozdziału włókno wzmacniające-osnowa prowadząca do powstania rozszczepień i rozwarstwień wpływając ostatecznie na zniszczenie laminatu jako całości.

W kształtowaniu laminatów metalowo-włóknistych, a szczególnie połączenia adhezyjnego na powierzchni rozdziału metal-kompozyt istotnym jest zastosowanie odpowiedniej techniki wytwarzania laminatów. Zastosowana metoda autoklawowa pozwala na uzyskanie wysokojakościowych laminatów metalowo-włóknistych charakteryzujących się jednorodną strukturą (zarówno w międzywarstwach kompozytowych jak i na powierzchni rozdziału metal-kompozyt), bez obecności nieciągłości w postaci porowatości i rozwarstwień.

Niniejsza monografia wzbogaca istniejący stan wiedzy w zakresie zaawansowanych materiałów, jakimi są laminaty metalowo-włókniste z włóknami węglowymi i może stanowić podstawę do dalszych prac badawczo-rozwojowych w zakresie kształtowania powierzchni rozdziału metal-kompozyt celem otrzymania połączenia adhezyjnego o pożądanych właściwościach wytrzymałościowych i odpowiedniej trwałości, rozwoju technologii laminatów oraz opracowania adekwatnych kryteriów ich zniszczenia.

Abstract

Metal-composite interface properties creation in carbon fibre metal laminates

This monograph describes the so far insufficiently characterised problem of structure and surface properties creation of metal-composite interface in fibre metal laminates. The purpose of the research was to determine the correlation between the structure of the surface layer of metal and the adhesion on the metal-composite interface and to determine the role of the interface in the process of failure of laminates under a complex loading state (low-velocity impact). This involved the identification of the morphology of surface layers and of the character of correlation thereof with fiber reinforced polymer, depending on the method of the metal layer modification.

FML with alternate metal layers (2024-T3 aluminium alloy and cpTi commercial pure titanium grade 2) and carbon fiber reinforced polymer were the subject of the analysis. The surface was prepared by the creation of oxide layers in an electrochemical process of anodic oxidation in chromic, and optionally sulphuric, acid and in the chemical process of fluoride–phosphate treatment.

The analysis indicated that the structure, physicochemical properties, mainly including the characteristics of pores, are vital for adhesive bond properties on the metal-composite interface. In order to achieve a bond with the expected adhesive properties on the metal-composite interface it is beneficial to use an oxide layer created in the process of anodising in chromic acid. The properties result from physicochemical properties obtained by the aluminium layer. High surface energy, good wettability, nano-roughness, porous structure enable the formation of an interface area and the redistribution of stress on the metal-composite interface. The interfaced area formed on the metal-composite interface is a combination of mechanical and chemical interactions.

This paper argues the existence of a correlation between the topography and morphology of the surface layer modified by relevant preparing processes and the resistance to delamination on the metal-composite interface. The resistance to delamination can be put in the following order (highest to lowest): aluminium alloy surface anodised in chromic acid, aluminium alloy surface anodised in sulphuric acid, titanium surface after fluoride–phosphate treatment.

The tests for resistance to impact conducted on the subject FML confirm that the preparation of the metal surface and the consequent creation of the metal-composite interface significantly affects the characteristics of the failure of laminates. Differences occurred depending on the type of the tested laminates and the method of metal surface preparation and thus, adhesive properties in the metal-composite structure. Dominant

failure forms include fibre and matrix cracks and delamination on the fibre-matrix interface and delamination on the metal-composite interface in particular. The critical element of failure in FML, besides low adhesion on the metal-composite interface, is low adhesion on the fibre-matrix interface leading to delamination and ultimately inducing the failure of the laminate as a whole.

FML creation requires the use of the proper technology of laminate manufacturing, especially when it comes to adhesive bonds within the composite-metal interface. The employed autoclave method enables achieving high-quality FML exhibiting a uniform structure (both in the composite interlayers and on the metal-composite interface), without any discontinuities such as porosity and delamination.

This monograph improves the current state of knowledge regarding advanced materials, namely fibre metal laminates with carbon fibres, and may serve as a basis for further research and development in the field of metal-composite interface creation aimed at achieving an adhesive bond with the desired strength properties and the proper durability, as well as at the development of laminate technology and determining adequate criteria of the failure of laminates.