

Analiza degradacji mechanicznych światłoutwardzalnego materiału złożonego wzmocnionego długimi włóknami sztucznymi

Analysis of mechanical degradations of light-cured composite material reinforced with long artificial fibers

Bartosz Bienias, Kamila Wróbel-Bednarz

Katedra Protetyki Stomatologicznej, Warszawski Uniwersytet Medyczny

Department of Prosthetic Dentistry, Medical University of Warsaw

Kierownik: prof. dr hab. n. med. Jolanta Kostrzewa-Janicka

HASŁA INDEKSOWE:

FRC, degradacje kompozytu, SEM, debonding

KEY WORDS:

FRC, mechanical degradations, SEM, debonding

Streszczenie

Wstęp. Degradacja mechaniczna kompozytów polimerowych wiąże się ze zmianami struktury materiału o zasięgu lokalnym bądź dotyczy całego elementu. Aby w pełni zrozumieć i scharakteryzować mechanizmy zniszczenia próbek podczas obciążeń wytrzymałościowych niezbędne jest wykonanie szczegółowych analiz mikroskopowych.

Cel pracy. Mikroskopowa ocena strukturalna oraz analiza degradacji jakie wystąpiły w kompozycie wzmocnionym włóknami sztucznymi w wyniku przeprowadzonych badań mechanicznych.

Materiał i metody. Materiał do badań stanowiło łącznie 70 próbek poddanych testowi na zginanie trójpunktowe. Wykonano obserwacje przelomów próbek oraz ich zglądów przy użyciu Skaningowego Mikroskopu Elektronowego (SEM).

Wyniki. Widoczne były degradacje, takie jak: pęknięcia warstwy granicznej włókno-kompozyt (tzw. debonding), pęknięcia osnowy kompozytovej, delaminacje oraz zniszczenia włókien. Degradacje miały charakter zarówno lokalny, jak i obejmowały całą próbkę.

Wnioski. Degradacje powstałe w wyniku badań wytrzymałościowych świadczą o niedosko-

Summary

Introduction. Mechanical degradation of polymer composites is associated with changes in the structure of the material locally or applies to the entire element. Detailed microscopic analyses are necessary to fully understand and characterize the mechanisms of the samples' destruction during strength loads.

Aim of the study. To perform microscopic structural assessment and analysis of degradation that occurred in the composite reinforced with artificial fibers as a result of the mechanical tests that were undertaken.

Material and methods. The research material consisted of a total of 70 samples subjected to the three-point bending test. Observations of fractures of the samples and their sections were made using the Scanning Electron Microscope (SEM).

Results. Degradations were observed, such as cracks in the fiber-composite interface (debonding), cracks in the composite matrix, delamination and fiber damage. Degradations were local or concerned the whole sample.

Conclusions. Degradations resulting from the strength tests prove the imperfect bonding of artificial fibers with the composite. Aramid fibers are

nałym połączeniu włókien sztucznych z kompozytem. Włókna aramidowe stanowią najlepsze wzmocnienie, ponieważ pękają podłużnie oraz poprzecznie i dzięki temu są w stanie przenosić duże obciążenia mechaniczne.

the best reinforcement because they break longitudinally and transversely, and therefore are able to withstand high mechanical loads.

Wstęp

Zastosowanie materiałów kompozytowych wzmocnionych włóknami sztucznymi, określane w literaturze anglojęzycznej jako – FRP (ang. Fiber Reinforced Polymer) umożliwia wykonanie uzupełnień protetycznych bez elementów metalowych i ceramicznych. FRP odznaczają się dużą trwałością i doskonałymi walorami estetycznymi, jednak podatne są na procesy degradacji, które na ogół powodują niekorzystne zmiany właściwości mechanicznych tych materiałów. Połączenie wielu procesów zachodzących podczas statycznych oraz dynamicznych obciążeń wytrzymałościowych może skutkować zniszczeniem struktury laminatu, jakim jest materiał FRP. Zgodnie z przyjętą w piśmiennictwie definicją, degradacja kompozytu to częściowy rozkład polimeru na fragmenty o dużych, ale mniejszych od wyjściowego polimeru masach cząsteczkowych.¹ Zatem jest to proces zmian strukturalnych będący wynikiem przemian fizycznych lub chemicznych zachodzących w polimerowych materiałach kompozytowych pod wpływem długotrwałego działania czynników zewnętrznych wywołujących pogorszenie pierwotnych właściwości tych materiałów.^{2,3} Wyróżnia się degradację kompozytów: fizyczną, chemiczną oraz mechaniczną. Degradacja mechaniczna kompozytów polimerowych wiąże się ze zmianami struktury materiału o zasięgu lokalnym bądź dotyczy całego elementu. Zazwyczaj tego typu uszkodzenia w kompozytach wzmacnianych włóknami są trudne do wykrycia z uwagi na ich powstawanie na powierzchni poddanej

obciążeniu, po stronie przeciwnej (zazwyczaj niewidocznej) do powierzchni obciążanej lub wewnątrz struktury.⁴ W większości pozycji piśmiennictwa odnoszącego się do analizy kompozytów FRC i mechanizmów ich niszczenia wyróżnia się charakterystyczne dla nich, najczęściej występujące po sobie etapy: pęknięcie osnowy (imperfekcje), delaminacje związane z pękaniem adhezyjnym (pęknięcie włókno-osnowa oraz pęknięcie warstwy), zniszczenie włókien, które mogą prowadzić do całkowitej degradacji FRC.^{1,3,5,6} Obserwacje makroskopowe mogą okazać się niewystarczające i mało dokładne, ponieważ wiele istotnych cech danego tworzywa pozostaje nierozpoznanych, zwłaszcza gdy składniki mają małe rozmiary. Aby w pełni zrozumieć i scharakteryzować mechanizmy zniszczenia próbek podczas obciążeń wytrzymałościowych niezbędne jest wykonanie szczegółowych analiz mikroskopowych. Prowadzenie badań mikroskopowych ma na celu ujawnienie struktury materiałów oraz wad niewidocznych nieuzbrojonym okiem. Pozwalają one na rozróżnienie składników strukturalnych, określenie ich morfologii, liczby, rozmieszczenia i wymiarów. Ponadto pomocne są do określenia bieżącego stanu materiału, tj. jego biodegradacji oraz przydatności do dalszej eksploatacji⁷⁻⁹.

Cel pracy

Celem pracy była mikroskopowa ocena strukturalna próbek oraz ich przełomów, uprzednio poddanych testowi na zginanie trójpunktowe w maszynie wytrzymałościowej, a także analiza

degradacji jakie wystąpiły w wyniku przeprowadzonych badań mechanicznych.

Material i metody

W celu wykonania próbek zastosowano światłoutwardzalny kompozyt Gradia Direct Posterior w kolorze A2 (GC Corporation, Tokyo, Japonia) oraz kompatybilny materiał łączący G Bond (GC Corporation, Tokyo, Japonia) służący do połączenia włókien z osnową. Wzmocnienie kompozytu stanowiło pojedyncze pasmo długich włókien szklanych, węglowych, aramidowych oraz hybrydy włókien: szklanych i węglowych, szklanych i aramidowych oraz węglowych i aramidowych o dł. 25 mm w formie rovingu, co oznaczało, że pasma włókien były połączone ze sobą bez skrętu. Pojedyncze pasmo włókien sztucznych stanowiło 2% wagowych próbki. Charakterystykę zastosowanych włókien zestawiono w tabeli 1. Materiał do badań stanowiło łącznie 70 próbek poddanych testowi zginania trójpunktowego. Grupę badaną stanowiło 60 próbek kompozytu z obecnością włókien sztucznych zastosowanych jako wzmocnienie. Rozkład w grupie badanej był następujący: seria 10 próbek kompozytu wzmocnionego włóknami szklanymi (SKL 1), seria 10 próbek kompozytu wzmocnionego włóknami węglowymi (WGL 1), seria 10 próbek kompozytu wzmocnionego włóknami aramidowymi (AMD 1), seria 10 próbek kompozytu wzmocnionego hybrydą szklano-aramidową (SKL-AMD 1), seria 10 próbek kompozytu wzmocnionego hybrydą szklano-węglową (SKL-WGL 1) oraz seria 10 próbek kompozytu wzmocnionego hybrydą węglowo-aramidową (WGL-AMD 1). Grupa kontrolna składała się z serii 10 próbek bez obecności włókien (KONT).

Próbki do badań wytrzymałościowych przygotowano zgodnie z normą PN-EN ISO 4049:2019-07.¹⁰ Wszystkie próbki miały kształt

prostokątów o długości $25\pm 0,1$ mm, szerokości $2\pm 0,1$ mm i grubości $2\pm 0,1$ mm. Próbki zostały wykonane metodą ręczną, inaczej nazywaną kontaktową. Polegała ona na warstwowej aplikacji kompozytu oraz w grupie badanej pojedynczego pasma włókien sztucznych stanowiącego wzmocnienie. Wykonanie próbek składało się z kilku etapów i różniło się między grupą kontrolną a grupą badaną.

Wykonanie próbek grupy kontrolnej

W specjalnie przygotowanej formie silikonowej umieszczano porcjami kompozyt, który kondensowano upychadłem kulkowym oraz nakładaczem stomatologicznym. Zgodnie z zastosowaną normą PN-EN ISO 4049:2019-07 proces polimeryzacji przebiegał w serii 9 następujących po sobie naświetlań trwających 50 sekund każdy przy pomocy lampy polimeryzacyjnej LED.B Woodpecker (Guilin Woodpecker Medical Instrument Co. Ltd., Chiny) o długości fali emitowanego światła 420-480 nm i mocy >1000 mW/cm².¹⁰

Wykonanie próbek grupy badanej

Wiązki wszystkich rodzajów włókien stanowiących wzmocnienie przemyto acetonem. Przemycie miało na celu usunięcie zanieczyszczeń powstałych w wyniku procesu produkcyjnego. Po oczyszczeniu włókna suszono w temperaturze 50°C przez 2 godziny. Następnie wszystkie rodzaje włókien w celu aktywacji powierzchni poddano obróbce utleniającej umieszczając je na 15 min w wodzie utlenionej. Po wyjęciu włókien z wody utlenionej, włókna ponownie suszono w temperaturze 50°C przez 2 godziny. Po osuszeniu włókien, pocięto każdą wiązkę na krótsze odcinki o długości 25 mm, odpowiadające długości próbki, a następnie umieszczano je na płytce szklanej oraz nasączano materiałem łączącym. Wiązki włókien po nasączeniu przykrywano na 5 minut folią aluminiową w celu ochrony przed działaniem światła z otoczenia.

T a b e l a 1. Wybrane parametry włókien zastosowanych w badaniu

Producent	ATG	TORAY 3K	Kevlar 1100D
Typ	E	---	---
Gramatura [g/m ²]	200	240	200
Średnica włókna elementarnego [μm]	≈16	≈10	≈12
Masa liniowa rovingu [tex]	200	240	200
Liczba Poissona	0,22	0,31	0,36
Skład chemiczny	SiO ₂ (53-55 wt%), CaO (20-24 wt%), MgO (20-24 wt%), Al ₂ O ₃ (14-16 wt%), B ₂ O ₃ (6-9 wt%),	C (99 wt%), inne (1 wt%)	Poli-para fenylenotereftalamid

Po upływie określonego w normie PN-EN ISO 4049:2019-07 czasu nadmiar materiału łączącego odsączało przy pomocy bibuły filtracyjnej.¹⁰ Następnie w formie silikonowej umieszczano warstwę kompozytu o grubości 0,5 mm, a następnie wiązkę włókien, którą pokryto 1,5 mm warstwą kompozytu. Dalsze postępowanie i proces polimeryzacji przebiegał w taki sam sposób jak podczas wykonywania próbek w grupie kontrolnej.

Po przeprowadzeniu procesu polimeryzacji, próbki grupy kontrolnej oraz badanej przechowywano w środowisku suchym, w temperaturze 23°C przez 24 godziny. Po upływie 24 godzin przystąpiono do zeszlifowania nadmiaru kompozytu tak, aby próbki miały zadany kształt spełniający normę.

Do badań wytrzymałości mechanicznej został zastosowany test wytrzymałości na zginanie trójpunktowe TFS (ang. Three Point Flexure Strength). Statyczne próby na zginanie w trójpunktowym układzie obciążenia przeprowadzono w maszynie Zwick 1435 (Zwick/Roell GmbH & Co. KG, Niemcy) z tensometrycznym czujnikiem głowicy pomiarowej siły w zakresie do 0,5 kN. Prędkość przesuwu trzpienia obciążającego była stała i wynosiła 0,75

mm/min przy odległości między podporami 20 mm. Dopuszczalny błąd pomiaru nie przekraczał 0,02% wartości mierzonych wielkości mechanicznych. Test kończył moment pęknięcia lub złamania próbki. Próbki po zakończonych testach na zginanie trójpunktowe poddano analizom mikroskopowym. Po odpowiedniej preparacji próbek wykonano obserwacje przełomów próbek oraz ich zglądów przy użyciu Skaningowego Mikroskopu Elektronowego Hitachi TM 3000 (Hitachi High Technology Corporation, Japonia). Obrazowanie SEM przeprowadzono w trybie niskiej próżni pod ciśnieniem 70 Pa przy zastosowaniu energii wiązki równej 5 kV. Każdą próbkę obserwowano w powiększeniach: 100-krotnym, 200-krotnym, 400-krotnym, 500-krotnym i 1000-krotnym.

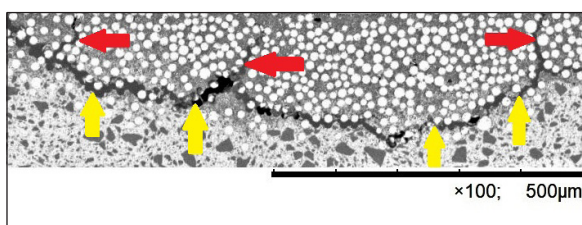
Wyniki

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych uzyskano łącznie 700 obrazów mikroskopowych w SEM, po 10 obrazów w różnych powiększeniach dla każdej próbki (5 obrazów przełomu oraz 5 obrazów zglądu) we wszystkich badanych grupach.

Obserwacje w SEM próbek grupy badanej wykazały wiele zjawisk nieobserwowanych w próbkach grupy KONT. Widoczne były degradacje, takie jak: pęknięcia warstwy granicznej włókno-kompozyt (tzw. debonding), pęknięcia osnowy kompozytowej, delaminacje oraz zniszczenia włókien. Degradacje miały charakter zarówno lokalny, jak i obejmowały całą próbkę. Bardzo często obserwowano różne rodzaje degradacji w jednej próbce.

Najczęściej, bo w 90% próbek grupy badanej obserwowano zjawisko debondingu, czyli pęknięcia warstwy granicznej włókna-kompozyt. Debonding wystąpił we wszystkich próbkach grupy SKL 1, WGL 1 oraz SKL-WGL 1. Tego typu uszkodzenia w postaci pęknięć zapoczątkowane były kumulacją rozproszonych mikropęknięć i wystąpiły w strefie granicznej włókno-kompozyt oraz w niektórych przypadkach również wewnątrz warstwy włókien. Pojawienie się pęknięć na granicy włókno-kompozyt oraz pomiędzy włóknami spowodowane było utratą adhezji. Zjawisko debondingu obrazują ryciny 1, 2.

Analiza próbek wykazała, iż bardzo często dochodziło do pęknięć poprzecznych poszczególnych warstw próbek wzmacnianych włóknami. Pęknięcia warstw powstawały w wyniku łączenia się debondingu z mikropęknięciami kompozytu i widoczne były zarówno w

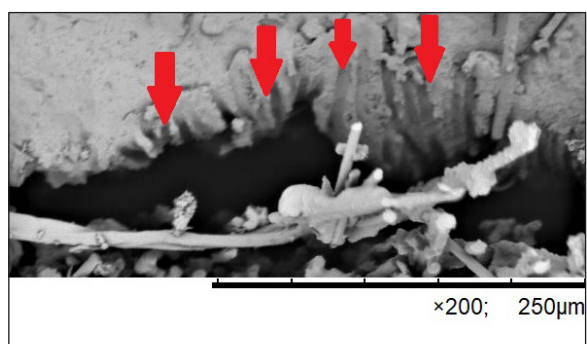


Ryc. 1. Obraz mikroskopowy próbki grupy SKL 1 przedstawiający zjawisko debondingu. Żółtymi strzałkami zaznaczono pęknięcia warstwy granicznej włókna-kompozyt, czerwonymi strzałkami zaznaczono pęknięcia wewnątrz warstwy włókien szklanych, powiększenie 100-krotne.

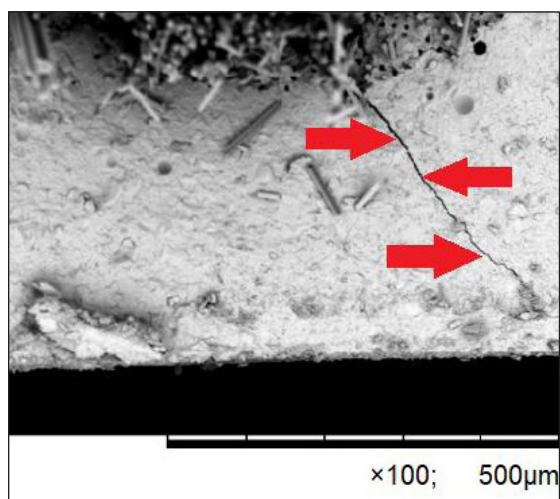
warstwie kompozytu jak i w warstwie włókien łącząc się ze sobą. Dodatkowo w ponad 50% próbek grupy badanej widoczne było pęknięcie pierwszej warstwy (FPF), które inicjowało proces degradacji próbki. Zjawisko pęknięcia pierwszej warstwy przedstawiono na rycinach 3, 4.

Kolejnym rodzajem uszkodzenia obserwowanym w próbkach wzmocnionych włóknami było rozwarstwienie (tzw. delaminacja). Polegało ono na częściowym rozdzielaniu się sąsiadujących ze sobą warstw. Wszystkie zaobserwowane delaminacje przebiegały na jednym poziomie, czyli między sąsiednimi warstwami. W żadnej próbce w grupie badanej nie zaobserwowano delaminacji na wielu poziomach, czyli rozwarstwień pomiędzy wieloma warstwami. Przykład delaminacji na jednym poziomie przedstawiono na rycinie 5.

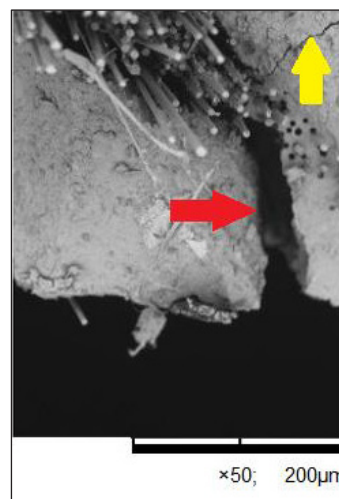
We wszystkich próbkach w grupie badanej zaobserwowano zniszczenie włókien. Obraz zniszczonych włókien był podobny dla włókien szklanych i węglowych, natomiast zupełnie odmienny dla włókien aramidowych. Degradacja włókien szklanych polegała na poprzecznym pękaniu, zachowując pierwotne okrągłe kształty na przekroju poprzecznym pojedynczych włókien. Degradacja włókien węglowych była analogiczna do mechanizmu niszczenia włókien szklanych. Włókna



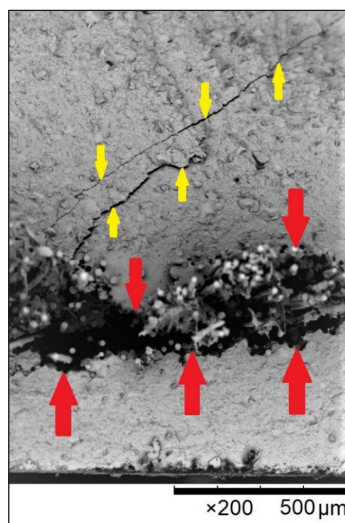
Ryc. 2. Obraz mikroskopowy przelomu próbki grupy WGL 1 przedstawiający zjawisko debondingu. Czerwonymi strzałkami zaznaczono miejsca po włóknach węglowych oderwanych od kompozytu, powiększenie 200-krotne.



Ryc. 3. Obraz mikroskopowy zglądu próbki grupy WGL-AMD 1 przedstawiający zjawisko pęknięcia pierwszej warstwy (FPF). Czerwonymi strzałkami zaznaczono pęknięcie warstwy kompozytu niedochodzące do brzegu próbki, powiększenie 100-krotne.



Ryc. 4. Obraz mikroskopowy przelomu próbki grupy SKL-WGL 1 przedstawiający zjawisko pęknięcia warstwy. Czerwoną strzałką zaznaczono pęknięcie pierwszej warstwy kompozytu dochodzące do brzegu próbki. Żółtą strzałką zaznaczono pęknięcie drugiej warstwy kompozytu, powiększenie 50-krotne.

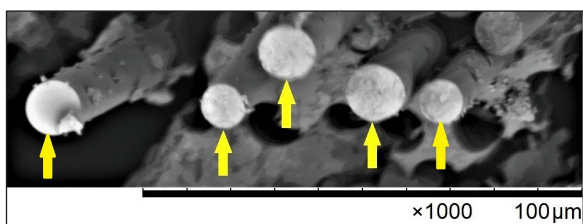


Ryc. 5. Obraz mikroskopowy przelomu próbki grupy SKL-AMD 1 przedstawiający zjawisko delaminacji (zaznaczono czerwonymi strzałkami) oraz pęknięcia kompozytu (zaznaczono żółtymi strzałkami), powiększenie 200-krotne.

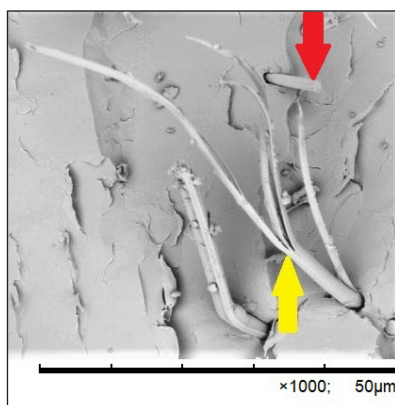
węglowe pękały w poprzek, a kształt przekroju pojedynczego włókna był okrągły lub owalny. Obserwacje mikroskopowe wykazały, iż pękanie włókien szklanych oraz węglowych miało charakter kruchy. Zupełnie inny wygląd miały

zniszczone włókna aramidowe. Analizując obrazy mikroskopowe zerwanych włókien aramidowych należy zwrócić uwagę na pęknięcia poprzeczne, ale przede wszystkim na pęknięcia podłużne. Degradacja włókien polegająca na występowaniu pęknięć poprzecznych oraz podłużnych była charakterystyczna tylko dla włókien aramidowych. Przykłady zniszczenia pojedynczych włókien przedstawiono na rycinach 6, 7, 8.

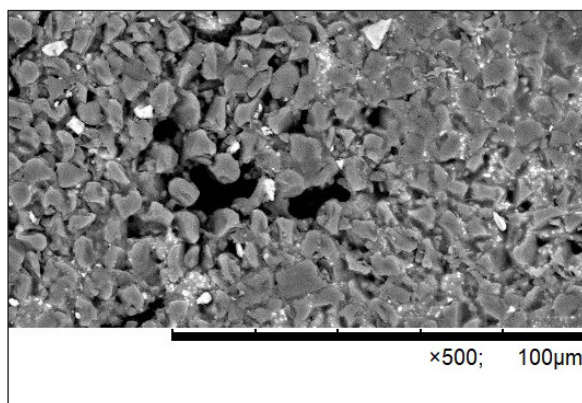
Podczas analizy obrazów mikroskopowych zauważono typowe defekty technologiczne powstałe na etapie przygotowywania próbek. Najczęściej występującymi artefaktami były pęcherzyki powietrza. Występowały one we wszystkich rodzajach próbek zarówno w grupie kontrolnej, jak i grupie badanej. Pęcherzyki powietrza widoczne były wewnątrz kompozytu oraz na granicy włókna-kompozyt. Dodatkowo w próbkach wzmocnionych włóknami zaobserwowano niewypełnione przez materiał łączący obszary pomiędzy włóknami. Przykłady defektów powstałych na etapie przygotowywania próbek przedstawiono na rycinach 9, 10.



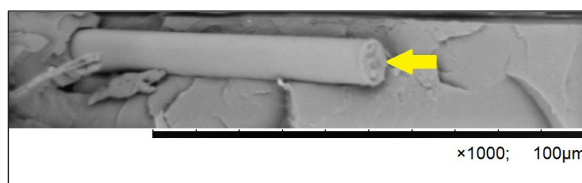
Ryc. 6. Obraz mikroskopowy przelomu próbki grupy SKL 1 przedstawiający zerwane pojedyncze włókna szklane. Żółtymi strzałkami zaznaczono przekroje poprzeczne zniszczonych włókien, powiększenie 1000-krotne.



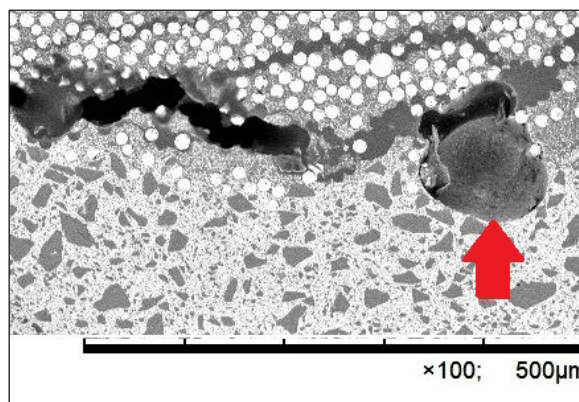
Ryc. 8. Obraz mikroskopowy przelomu próbki grupy WGL-AMD 1 przedstawiający porównanie zerwanych pojedynczych włókien: węglowego (zaznaczono czerwoną strzałką) oraz aramidowego (zaznaczono żółtą strzałką), powiększenie 1000-krotne.



Ryc. 10. Obraz mikroskopowy przelomu próbki grupy WGL 1 przedstawiający wolne przestrzenie niewypelnione materiałem łączącym wewnątrz warstwy włókien, powiększenie 500-krotne.



Ryc. 7. Obraz mikroskopowy przelomu próbki grupy WGL 1 przedstawiający zerwane pojedyncze włókno węglowe. Żółtą strzałką zaznaczono przekrój poprzeczny zniszczonego włókna, powiększenie 1000-krotne.



Ryc. 9. Obraz mikroskopowy zglądu próbki grupy SKL 1 przedstawiający pęcherzyk powietrza na granicy włókna-kompozyt (zaznaczono czerwoną strzałką), powiększenie 100-krotne.

Dyskusja

Zagadnienia wytrzymałościowe w przypadku materiałów złożonych wzmocnionych włóknami sztucznymi należy rozpatrywać na wielu płaszczyznach, wynikających z ich budowy.⁴ Najistotniejsze okazują się obserwacje mikroskopowe, dzięki którym można rozróżnić składniki tworzące kompozyt, to znaczy włókna i matrycę. Własności wytrzymałościowe włókien oraz ich połączenie z matrycą decydują bezpośrednio o wytrzymałości całej próbki.¹¹⁻¹⁴

Analizując wyniki obserwacji mikroskopowych, należy zwrócić szczególną uwagę na degradacje mechaniczne powstałe w skutek przeprowadzonych badań wytrzymałościowych.

Warto zaznaczyć, że w grupie kontrolnej widoczne były tylko kruche pęknięcia i nie zaobserwowano innych degradacji mechanicznych. W grupie badanej odnotowano liczne i zróżnicowane typy zniszczeń. Można zatem stwierdzić, że wystąpienie degradacji mechanicznych było bezpośrednio związane z obecnością włókien sztucznych zastosowanych jako wzmocnienie. Bardzo często obserwowano imperfekcje osnowy (ang. matrix imperfections) inicjowane na granicy włókno-kompozyt. Nie odnotowano istotnych różnic w częstości ich występowania w zależności od różnych rodzajów włókien. Imperfekcje osnowy dotyczą zjawisk występujących zarówno wewnątrz, jak i w strefie granicznej między warstwami. Tego typu uszkodzenia w postaci pęknięć zapoczątkowywane są zazwyczaj kumulacją rozproszonych mikropęknięć, które w piśmiennictwie anglojęzycznym określane są mianem debondingu.^{11,15-17} Warto zaznaczyć, że zjawisko debondingu występowało najczęściej i stanowiło istotny problem powodując osłabienie wytrzymałości mechanicznej materiału FRC. Z punktu widzenia mechaniki FRC bardzo istotne jest tzw. pęknięcie warstwy granicznej spowodowane utratą adhezji na granicy kontaktu włókno – osnowa. Pojawia się ono w najwcześniejszych stadiach procesu degradacji kompozytu. Zwykle zjawisko to początkowo nie wpływa na charakterystyki makroskopowe struktury, ale może wywoływać kolejne zmiany w strukturze, prowadzące do zniszczenia FRC. Bardzo często pęknięcia poprzeczne poszczególnych warstw kompozytu wzmocnianego włóknami ciągłymi powstają w wyniku łączenia się pęknięć włókno – osnowa z imperfekcjami osnowy. Pęknięcie warstwy jest sumą pęknięć warstwy granicznej oraz debondingu i prowadzi do powstania pęknięć przebiegających przez całą grubość poszczególnych warstw.^{2,18,19}

Częstym rodzajem uszkodzenia, które zaobserwowano podczas analizy obrazów mikroskopowych próbek grupy badanej było

rozwarstwienie, nazywane w piśmiennictwie delaminacją.^{3,4,15} W obszarze delaminacji znacznie zmniejsza się wytrzymałość oraz sztywność laminatu. Rozwarstwienie może wiązać się z lokalną utratą stateczności, czyli tzw. wyboczeniem warstw. Sama delaminacja zazwyczaj nie skutkuje utratą nośności struktury, ale w połączeniu z innymi formami uszkodzeń (pęknięcie osnowy lub pęknięcie włókien) może prowadzić do zniszczenia konstrukcji. W kompozytach warstwowych delaminacja powstaje zazwyczaj między dwiema sąsiednimi warstwami (delaminacja na jednym poziomie) lub pomiędzy wieloma warstwami (delaminacja na wielu poziomach) laminatu.^{3,4,11} W badaniach własnych obserwowano głównie delaminacje na jednym poziomie.

Materiały kompozytowe zbrojone włóknami charakteryzują się zmianą parametrów mechanicznych w zależności od orientacji włókien.^{6,20-22} W zależności od skrajnych orientacji włókien można wyróżnić dwa typy zniszczenia kompozytów FRC. W przypadku, gdy siła rozciągająca zorientowana jest prostopadle do kierunku ułożenia włókien, następuje rozdzielanie matrycy w płaszczyźnie prostopadłej do wektora obciążenia. W przypadku ściskania FRC, rozdzielanie następuje na skutek pęknięcia matrycy w płaszczyźnie nachylonej pod kątem w stosunku do obciążenia. Gdy wzmocnienie zorientowane jest równoległe do kierunku obciążenia rozciągającego, jego rozdzielanie poprzedzone jest pękaniem i zerwaniem włókien w płaszczyźnie prostopadłej do ich osi głównej, które w piśmiennictwie nosi nazwę tzw. pęknięcia rozdzielczego.²⁰ Podczas ściskania kompozytów o równoległej orientacji włókien w stosunku do obciążenia, występują często ich mikrowyboczenia (ang. microbuckling) o charakterze sprężystym (ang. elastic microbuckling), które pod wpływem działania naprężeń powodują powstawanie krytycznych dla kompozytów wzmocnianych włóknami mikrowyboczeń plastycznych

(ang. plastic microbuckling) związanych z łamaniem włókien. Powstawanie tego typu uszkodzeń najczęściej związane jest ze zmianą kierunku propagacji pęknięcia na granicy włókno-matryca, w której szczelina zmienia kierunek, rozprzestrzeniając się w głąb.²⁰⁻²² Pęknięcie oraz zerwanie włókien uznawane jest za końcowy stan w procesie degradacji FRC. Zniszczenie włókien prowadzi do uformowania tzw. ścieżki zniszczenia (ang. failure path) przebiegającej przez lokalne, wcześniej uszkodzone strefy, w konsekwencji powodując utratę zdolności struktury do przenoszenia obciążeń poprzez jej fizyczne zniszczenie.^{21,22} Analizując obrazy uzyskane w wyniku obserwacji w SEM należy zwrócić uwagę na odmienny wygląd zerwanych włókien aramidowych w porównaniu do zniszczonych włókien szklanych i węglowych. Degradacje włókien szklanych polegały przede wszystkim na poprzecznym pękaniu i zrywaniu. Przekrój poprzeczny zniszczonych włókien szklanych był okrągły. Obraz zerwanych włókien węglowych był podobny do zniszczonych włókien szklanych. Włókna węglowe pękały w poprzek, a kształt przekroju poprzecznego pojedynczego włókna był okrągły lub owalny. Obserwacje mikroskopowe wykazały, iż pęknięcie włókien szklanych oraz węglowych miało charakter kruchy. Zupełnie inny wygląd miały zniszczone włókna aramidowe. Podczas mikroskopowej analizy strukturalnej zerwanych włókien aramidowych zwrócono uwagę na pęknięcia poprzeczne, ale przede wszystkim na pęknięcia podłużne. Uzyskane obrazy świadczą o tym, że pojedyncze włókno aramidowe pod wpływem przyłożonej siły ulegało rozciągnięciu z jednoczesnym pękaniem podłużnym, aż do osiągnięcia długości krytycznej, przy której następowało zerwanie włókna. Degradacja włókien polegająca na występowaniu pęknięć poprzecznych oraz podłużnych była charakterystyczna tylko dla włókien aramidowych. Ten charakterystyczny

typ niszczenia można wytłumaczyć zupełnie odmienną budową chemiczną oraz specjalnym procesem produkcyjnym włókien aramidowych w porównaniu do włókien szklanych i węglowych. Włókna aramidowe wyciąga się z roztworu poliparafenylotereftalamidu w kwasie siarkowym, w którym powstaje faza ciekłokrystaliczna. Dzięki temu, wyciągane włókno wykazuje wysoki stopień organizacji cząsteczek, nieosiągalny w przypadku przędzenia innych rodzajów włókien. Po usunięciu kwasu siarkowego uporządkowanie ciekłokrystaliczne jest utrzymywane w stanie stałym dzięki występowaniu licznych wiązań wodorowych, które powstają w trakcie krzepnięcia włókien spontanicznie pomiędzy polarnymi grupami amidowymi ($-\text{CO}-\text{NH}-$).¹⁻³ Jak zaznaczył *Leda*⁴ równie ważny jest fakt, iż to właśnie sposób przędzenia włókien wpływa w znacznej mierze na dużą wytrzymałość mechaniczną włókien aramidowych.

W badaniach własnych wszystkie próbki wykonano metodą ręczną, inaczej nazywaną kontaktową. Polega ona na naprzemiennym układaniu kompozytu oraz warstw zbrojenia, tworząc w ten sposób wielowarstwowy laminat. Metoda ręczna jest z powodzeniem stosowana zarówno przez lekarzy dentyków na przykład podczas wykonywania adhezyjnych uzupełnień stałych bezpośrednio w jamie ustnej pacjenta, jak i techników dentystrycznych wykonujących uzupełnienia na modelach.²³ Niewątpliwie dużą zaletą tej metody jest to, że nie wymaga stosowania skomplikowanych form oraz oprzyrządowania. Do wad tej metody zaliczyć można dużą pracochłonność oraz czasochłonność. Wyroby wykonane tą metodą posiadają również niedoskonałości powstałe na etapie ich przygotowywania.²⁻⁴ Bardzo często okazuje się, że wady kompozytu warstwowego są niewidoczne nieuzbrojonym okiem, a zauważyć je można dopiero w kilkunastokrotnym powiększeniu uzyskanym przy użyciu mikroskopu.^{14,22,24} Do najczęściej

obserwowanych wad należą pęcherzyki powietrza, niewypełnione przez materiał łączący obszary pomiędzy włóknami, połamane lub uszkodzone włókna oraz zanieczyszczenia. W badaniach własnych wykonane analizy mikroskopowe próbek wykazały, że najczęściej występującym defektem były pojedyncze pęcherzyki powietrza. Warto zaznaczyć, że występowały one zarówno w grupie kontrolnej jak i grupie badanej. Należy stwierdzić, że pęcherzyki powietrza były na tyle małe, a ich liczba niewielka, że nie odnotowano żadnej zależności pomiędzy ich obecnością, a osiągniętymi wynikami parametrów wytrzymałościowych. Nie wpłynęły one istotnie na pogorszenie parametrów wytrzymałościowych którejkolwiek z badanych grup. Innym defektem widocznym w obserwacjach mikroskopowych były pustki, czyli niewypełnione przez materiał łączący obszary pomiędzy włóknami. Jednak również nie zaobserwowano żadnej istotnej zależności pomiędzy ich obecnością, a uzyskanymi wynikami parametrów wytrzymałościowych.

Podsumowując, odpowiednie połączenie włókien z osnową jest najważniejszym warunkiem osiągnięcia najwyższych wartości parametrów wytrzymałościowych uzupełnień protetycznych. Tylko bowiem wówczas jest możliwe przejmowanie przez elastyczną osnowę oraz wytrzymałe włókna obciążeń powstających podczas sił generowanych przez mięśnie w układzie stomatognatycznym. Uzyskane wyniki badań potwierdzają, iż perfekcyjne połączenie włókien z kompozytową osnową jest niezmiernie trudne i pomimo kilkunastu lat badań materiałów FRC przez wiele ośrodków na całym świecie wciąż wymaga dalszych analiz. Zastosowanie włókien aramidowych jako fazy wzmacniającej w materiałach FRC wydaje się obiecujące, ponieważ ulegają one zniszczeniu w zupełnie odmienny sposób niż włókna szklane i węglowe, dzięki temu są bardziej odporne na zerwanie.

Wnioski

Analiza uzyskanych obrazów mikroskopowych pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zjawisko debondingu stanowiło największy problem, świadczący o niedoskonałej adhezji włókien z osnową, co miało wpływ na obniżenie wytrzymałości materiałów FRC.
2. Najlepszym wzmocnieniem okazały się włókna aramidowe, ponieważ pękały poprzecznie oraz podłużnie, co świadczyło o ich dużej wytrzymałości na zerwanie i istotnie polepszyło wyniki parametrów mechanicznych FRC.
3. Pojedyncze pęcherzyki powietrza powstałe na etapie wykonywania próbek nie miały istotnego wpływu na pogorszenie wytrzymałości mechanicznej FRC, jednak mogą ułatwiać wnikanie śliny, bakterii oraz resztek pokarmowych do wnętrza uzupełnienia protetycznego.

Piśmiennictwo

1. *Dąbrowski H:* Wytrzymałość polimerowych kompozytów włóknistych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław, 2002.
2. *Fejdyś M, Łandwajt M:* Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe. Techniczne Wyroby Włókiennicze. 2010; 12-22.
3. *German J:* Podstawy mechaniki kompozytów włóknistych. Politechnika Krakowska. Kraków, 2001.
4. *Leda H:* Materiały inżynierskie w zastosowaniach biomedycznych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej. Poznań, 2012.
5. *Astanin V, Shchegel A:* Impact deformation and fracture of hybrid composite materials. Strength of Materials 2011; 43(6): 615-627.
6. *Liu K, Ye J, Tang Z, Liu W, Zhang B:* Simulation and verification of machining de-

- formation for composite materials. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci Ed 2014; 29: 917-922.
7. *Lassila L, Garoushi S, Vallittu PK, Säilynoja E*: Mechanical properties of fiber reinforced restorative composite with two distinguished fiber length distribution. J Mech Behav Biomed Mater 2016; 60: 331-338.
 8. *Liu K, Ye J, Tang Z, Liu W, Zhang B*: Simulation and verification of machining deformation for composite materials. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci Ed 2014; 29: 917-922.
 9. *Naves LZ, Santana FR, Castro CG, Valdivia ADCM, Da Mota AS, Estrela C, Correr-Sobrinho L, Soares CJ*: Surface treatment of glass fiber and carbon fiber posts: SEM characterization. Microscopy research and technique 2011; 74(12): 1088-1092.
 10. Dentistry – Polymer-based restorative materials – ISO 4049:2019. European Committee Standardization. Geneva, Czerwiec 2019.
 11. *Scribante A, Vallittu P, Özcan M*: Fiber-Reinforced Composites for Dental Applications. Biomed Res Int 2018; 2018: 4734986-4734992.
 12. *Scribante A, Vallittu PK, Özcan M, Lassila LVJ, Gandini P, Sfondrini MF, Falconi M*: Travel beyond Clinical Uses of Fiber Reinforced Composites (FRCs) in Dentistry: A Review of Past Employments, Present Applications, and Future Perspectives. Biomed Res Int 2018; 2018: 1498901-8.
 13. *Raszewski Z, Nowakowska D*: Wytrzymałość mechaniczna materiałów złożonych wzmocnionych włóknem szklanym w zależności od systemów łączących. Czas Stomatol 2010; 63(4): 259-266.
 14. *Bienias B., Wróbel-Bednarz K*: Kompozyt światłoutwardzalny wzmocniony jednym oraz dwoma pasmami włókien szklanych. Część II – mikroskopowa analiza strukturalna. Protet Stomatol 2021; 71(2): 136-143.
 15. *Drummond JL*: Degradation, Fatigue, and Failure of Resin Dental Composite Materials. J Dent Res 2008; 87(8): 710-719.
 16. *Soares L, Cortez L, Zarur R, Martin A*: Scanning Electron Microscopy and Roughness Study of Dental Composite Degradation. Microsc Microanal 2012; 18(2): 289-294.
 17. *Lohbauer U, Belli R, Ferracane JL*: Factors Involved in Mechanical Fatigue Degradation of Dental Resin Composites. J Dent Res 2013; 7, Vol.92(7), p.584-591
 18. *Brożek R, Kubanek Sz, Czarnecka B, Koczorowski R, Dorocka-Bobkowska B*: Badania wytrzymałości kompozytu wzmocnionego włóknem polietylenowym o ultra dużej masie cząsteczkowej oraz jego adhezji do zębiny (UHMWPE). Protet Stomatol 2018; 68(3): 293-301.
 19. *Turssi CP, Hara AT, Serra MC, Rodrigues AL*: Effect of storage media upon the surface micromorphology of resin-based restorative materials. J Oral Rehab 2002; 29: 864-871.
 20. *Bagheri R, Tyas MJ, Burrow MF*: Subsurface degradation of resin-based composites. Dent Mater 2007; 23: 944-951.
 21. *Vallittu PK*: High-aspect ratio fillers: Fiber-reinforced composites and their anisotropic properties Dent Mater 2015; 31: 1-7
 22. *Dyer SR, Lassila LVJ, Jokinen M, Vallittu PK*: Effect of fiber position and orientation on fracture load of fiber-reinforced composite. Dent Mater 2004; 20(10): 947-955.
 23. *Brożek R, Dorocka-Bobkowska B, Koczorowski R*: Kliniczne zastosowanie materiałów kompozytowych wzmocnionych włóknem (FRC) w stomatologii – przegląd piśmiennictwa. Protet Stomatol 2019; 69(1): 93-98.
 24. *Khan AS, Azam MT, Khan M, Mian SA, Rehman IU*: An update on glass fiber dental restorative composites: a systematic review. Mater Sci Eng C 2015; 47: 26-39.
- Zaakceptowano do druku: 2.04.2022 r.
Adres autorów: 02-097 Warszawa, ul. Binińskiego 6.
© Zarząd Główny PTS 2022.