



Łukasz Wasilewski^{1*}, Katarzyna Konopka², Anna Boczkowska³, Kamil Babski⁴, Mikołaj Szafran⁵

¹⁻⁴ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

⁵ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

e-mail: *lukaszw@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 05.02.2007

ABSORPCJA ENERGII PRZEZ KOMPOZYT CERAMIKA-POLIMER WYWOŁANA PRACĄ POD OBCIĄŻENIEM ŚCISKAJĄCYM

Analizowano kompozyty ceramika-polimer uzyskane metodą infiltracji porowatego tworzywa ceramicznego. Kompozyty poddano trzykrotnej próbie ściskania. Zastosowano dwie różne szybkości ściskania. Obserwacje makro- i mikroskopowe kompozytów przed próbami ściskania wykazały, że elastomer jest równomiernie rozłożony w ceramicznym tworzywie porowatym, tworząc układ dwóch wzajemnie przenikających się faz. Uzyskano mikrostrukturę z perkolacją fazy polimerowej w osnowie ceramicznej. Obserwacjom poddano również próbki po próbach ściskania. Badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego ujawniły obszary pokruszonej ceramiki na tle elastomeru, który nadal tworzył ciągłą fazę. W szczególności analizowano energię zaabsorbowaną przez kompozyty oraz ich mikrostrukturę. Wyniki badań wskazują, że badane kompozyty charakteryzują się zdolnością do wielokrotnie większej absorpcji energii w próbach ściskania niż ceramika i elastomer. Pozwala to na stosowanie kompozytów ceramika-elastomer jako „szok absorbery”.

Słowa kluczowe: kompozyty, ceramika porowata, elastomer, infiltracja

ABSORPTION ENERGY BY CERAMIC-ELASTOMER COMPOSITES WORKING UNDER COMPRESSION LOAD

In the present paper the ceramic-elastomer composites obtained via infiltration of porous SiO₂ ceramics by urea-urethane elastomer were studied. Such composites have potential for being new class of construction and functional materials. As a result of process of infiltration microstructure with percolation of ceramic and polymeric phase is obtained. Due to joining ceramic with elastomer the composites with increased toughness are achieved. Such composites are distinguish by the high compression strength and high value of absorption energy and ability to achieve large deformation. These abilities of composites give them possibility to work as a shock absorber. Due to the presence of the elastomer the composites do not undergo sudden failure and the composites are able to work under third cycle of compression loading, however, the value of absorption energy is lower and the σ - ε curve is similar as for elastomer. For higher value of deformation speed the higher value of energy absorption was noticed.

Keywords: composites, porous ceramics, elastomer, infiltration

WPROWADZENIE

Jednym z ciekawszych sposobów pozwalających na poprawienie właściwości mechanicznych oraz zwiększenie niezawodności materiałów ceramicznych jest ukształtowanie ich struktury na wzór materiałów naturalnych [1]. Szeroko używaną metodą jest naśladowanie podstawowych cech tych materiałów wykorzystywanych w kompozytach najczęściej zbrojonych włóknami oraz w postaci laminatów [2]. Jednym z przykładów takiego wzorca z natury jest kość ludzka. Bliższa analiza struktury kości pozwala zrozumieć, że jest to kompozyt nieorganiczno-organiczny. Zbudowany jest on z połączenia porowatej ceramiki i tkanki organicznej (białka są naturalnymi polimerami o cięża-

rze cząsteczkowym od kilkunastu tysięcy do kilku milionów) [3]. Takim wzorcowi odpowiadają analizowane w tym artykule kompozyty ceramika-polimer. Prace nad opracowaniem metody otrzymywania takich kompozytów i badanie ich właściwości zostały rozpoczęte przed kilkoma laty w zespole łączącym naukowców z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej [4-8].

Celem niniejszej pracy była analiza reakcji kompozytu ceramika-polimer na obciążenia ściskające ze szczególnym uwzględnieniem energii dostarczonej w czasie prowadzenia procesu ściskania.

Wartość energii dostarczonej w czasie prowadzenia próby ściskania obliczano, stosując równanie [9]

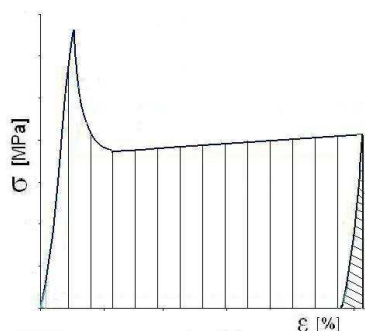
$$U = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon, \text{ J/m}^3$$

gdzie:

σ - naprężenie działające na próbkę w trakcie ściskania,

ϵ - odkształcenie próbki zarejestrowane w trakcie ściskania,

co można przedstawić jako pole pod krzywą σ - ϵ powstałą w trakcie próby ściskania (rys. 1).



- || - obszar odpowiadający energii zaabsorbowanej w czasie ściskania
 \\\ - obszar odpowiadający energii sprężystej

Rys. 1. Schemat sposobu wyznaczenia energii zaabsorbowanej przez materiał

Fig. 1. Diagram of the method evaluate absorption energy

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Próbki materiału kompozytowego uzyskano poprzez infiltrację porowatych kształtek ceramicznych z SiO₂ segmentowym elastomerem nitylomocznikowouretanowym (PNMU). Porowate kształtki powstały w wyniku spiekania piasków kwarcowych o składzie: SiO₂ 99,20% wag., Al₂O₃ 0,75% wag., Fe₂O₃ 0,05% wag. w temperaturze 950°C, w czasie 3 h przy szybkości wzrostu temperatury 3°C/min. Kształtki o średnicy i wysokości równej 20 formowano na prasie hydraulicznej metodą prasowania jednoosiowego pod ciśnieniem 10 MPa. Kompozyty ceramika-polimer o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego otrzymywano poprzez umieszczenie porowatej kształtki ceramicznej w rurce z polipropylenu i zalanie jej wcześniej przygotowaną mieszaniną ciekłego elastomeru. Następnie, działając podciśnieniem około 2÷5 hPa, usuwano powietrze z porów próbki ceramicznej, aby ułatwić ich zapełnienie elastomerem nitylomocznikowouretanowym. Proces prowadzono aż do momentu pojawienia się mieszanki po drugiej stronie próbki. Świadczyło to o całkowitej infiltracji porowatej osnowy ceramicznej przez ciekły elastomer. Proces utwardzania elastomeru

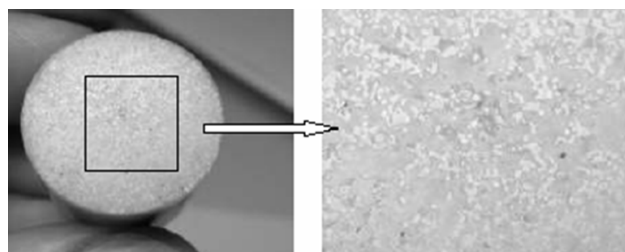
prowadzono w 120±5°C w ciągu 16 h. Po utwardzeniu tak wykonane próbki kompozytów sezonowano w temperaturze otoczenia przez 1 miesiąc [10].

Badania makro- i mikroskopowe kompozytów z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego przeprowadzono zarówno przed, jak i po próbach ich ściskania, korzystając z mikroskopu typu Hitachi S-3500N. Próby ściskania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron 1115, przy dwóch prędkościach przesuwu belki równych 1 i 5 mm/min. Badania te prowadzono do momentu uzyskania odkształcenia całkowitego kompozytów równego 30%.

W celach porównawczych badania prowadzono także na kształtkach z ceramicznego tworzywa porowatego oraz kształtkach wykonanych tylko z elastomeru.

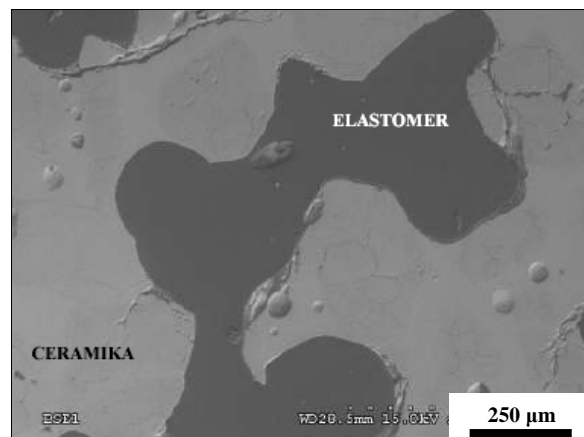
WYNIKI I DISKUSJA WYNIKÓW

Obserwacje makro- i mikroskopowe kompozytów ceramika-polimer przed próbami ściskania wykazały, że elastomer jest równomiernie rozłożony w ceramicznym tworzywie porowatym, tworząc układ dwóch wzajemnie przenikających się faz (rys. rys. 2 i 3). Świadczy to o uzyskaniu mikrostruktury z perkolacją fazy polimerowej w osnowie ceramicznej. Obserwacje te potwierdzają także, że zastosowana metoda infiltracji zapewnia dobre wypełnienie porów w całej objętości porowatej kształtki ceramicznej.



Rys. 2. Makroskopowy obraz kompozytu ceramika-elastomer przed próbami ściskania, zdjęcia makroskopowe, pow. 10x

Fig. 2. View of the composites before compression, magn. 10x



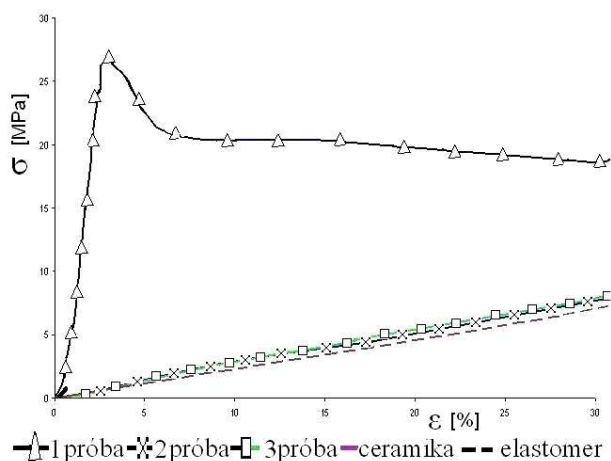
Rys. 3. Mikrostruktura kompozytu ceramika-elastomer przed próbami ściskania, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 3. Microstructures of the composites before compression

Badania SEM ujawniły natomiast mikropełnienia rozchodzące się w osnowie ceramicznej (rys. 3). Mikropełnienia te mogły powstać już podczas spiekania kształtek w wyniku przemiany kwarcu w krystalalit i trydymit, w czasie przeprowadzania procesu infiltracji lub podczas przygotowania próbek do obserwacji mikrostruktury. Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga przeprowadzenia dodatkowych, bardziej szczegółowych badań.

Porównując wartość energii zaabsorbowanej przez poszczególne próbki kompozytowe, należy wziąć pod uwagę zarówno błąd pomiarowy, jak i generalnie specyfikę właściwości wytrzymałościowych materiałów ceramicznych. Jak wiadomo, wytrzymałość mechaniczna tworzyw ceramicznych jest parametrem statystycznym, którą najlepiej opisuje dwu- lub trójparametrowy rozkład Weibulla [2].

Analiza zależności naprężenia w funkcji odkształcenia pozwoliła na analizę zachowania się kompozytów ceramika-polimer pod wpływem ściskania (rys. 4). W trakcie pierwszego ściskania kompozytu, w jego początkowym etapie, naprężenia przenoszone były głównie przez ceramiczną osnowę, o czym świadczy początkowy charakter krzywych zbliżony do wykresów uzyskiwanych w wyniku ściskania nieporowatych tworzyw ceramicznych. Uzyskane maksymalne naprężenia były jednak kilkakrotnie większe od otrzymanych w próbach ściskania dla ceramicznych tworzyw porowatych bez elastomeru w porach. Po przekroczeniu wytrzymałości ceramicznej osnowy następował spadek naprężeń, materiał ulegał dalszym odkształceniom przy prawie stałej wartości naprężenia.

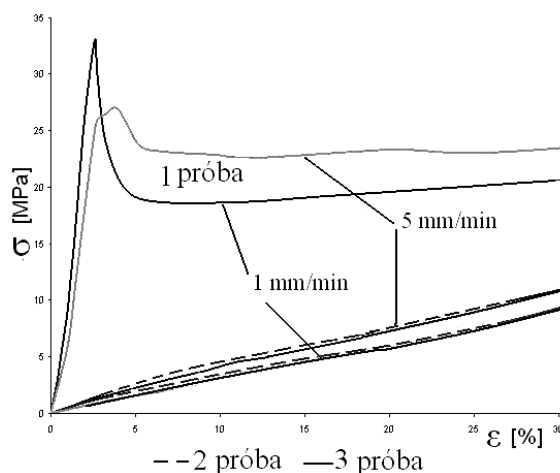


Rys. 4. Wykres zmiany wytrzymałości kompozytu podczas ściskania prowadzonego z prędkością przesuwu belki 1 mm/min

Fig. 4. Diagrams σ - ε of compressed composites - speed 1 mm/min

Krzywe powstałe po drugim i trzecim ściskaniu kompozytu miały zdecydowanie inny charakter; były one zbliżone do krzywej uzyskanej w przypadku ściskania próbek elastomerowych. Zanotowano także znaczny spadek maksymalnych naprężeń w porównaniu

do pierwszego ściskania. Należy podkreślić, że charakter krzywych σ - ε był zbliżony zarówno dla kształtek kompozytowych ściskanych z prędkością przesuwu belki równą zarówno 1, jak i 5 mm/min (rys. 5).



Rys. 5. Wykres zmiany wytrzymałości kompozytu podczas ściskania o różnej szybkości

Fig. 5. Diagrams σ - ε of compressed composites - different speeds

Wartość zaabsorbowanej przez kształtki kompozytowe energii w procesie ściskania prześlędzona została dla kształtek ściskanych z dwoma prędkościami przesuwu belki. Obliczone wartości zaabsorbowanej energii przedstawiono w tabeli 1. W przypadku pierwszej próby ściskania z prędkością przesuwu belki 1 mm/min (szybkość ściskania $0,81 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) wartość energii zaabsorbowanej przez kompozyt była kilkakrotnie większa ($7,0 \text{ MJ/m}^3$) niż dla elastomeru ($0,80 \text{ MJ/m}^3$) oraz wielokrotnie większa niż dla ceramicznego tworzywa porowatego ($0,03 \text{ MJ/m}^3$). Podkreślenia wymaga jednak, że różnice w ilości zaabsorbowanej przez kompozyt i elastomer energii w trakcie 2 i 3 próby ściskania okazały się już nieznaczne, ponieważ wynosiły one tylko około $0,02 \text{ MJ/m}^3$ (tab. 1). Podobne zmiany stwierdzono dla próbek kompozytowych ściskanych z prędkością przesuwu belki 5 mm/min, czemu odpowiadała szybkość ściskania $4,13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Przeprowadzone próby ściskania pozwoliły również na analizę wpływu szybkości ściskania na wartość energii zaabsorbowanej przez badane kształtki. Generalnie można stwierdzić, iż wzrost szybkości ściskania powodował wzrost ilości energii zaabsorbowanej przez kompozyt (rys. 5, tab. 1).

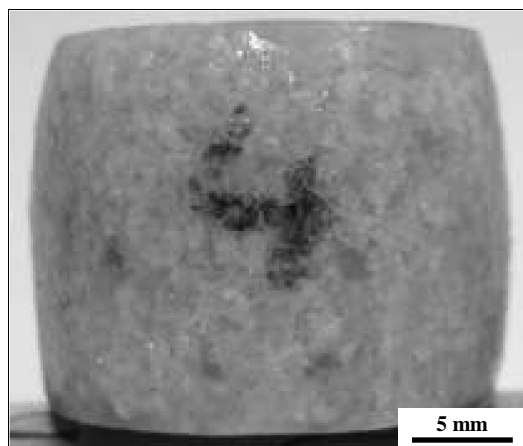
W celu ujawnienia zmian w mikrostrukturze kompozytów po próbach ich ściskania wykonane zostały obserwacje makro- i mikroskopowe. Na rysunku 6 widoczny jest obraz próbki po przeprowadzonych próbach ściskania. Pomimo przeprowadzonych prób ściskania kształtki kompozytowe nie ulegały zniszczeniu (zachowały w przybliżeniu swój kształt). Widoczny na rysunku 6 ich beczułkowaty kształt jest typowy dla badanych kompozytów po próbach ściskania. Spowodowane to

było występowaniem pewnej siły tarcia pomiędzy powierzchnią badanej kształtki i powierzchnią stempla maszyny wytrzymałościowej.

TABELA 1. Średnie wartości energii uzyskanych podczas prowadzenia prób ściskania

TABLE 1. Mean value of energy findings in compression trials

Rodzaj próbki	Szybkość ściskania 10^{-3} s^{-1}	Cykl ściskania	$U, \text{ MJ/m}^3$	$\epsilon, \%$
kompozyt	A	1	$7,00 \pm 0,71$	$30 \pm 1,80$
		2	$0,82 \pm 0,06$	
		3	$0,82 \pm 0,07$	
	B	1	$8,16 \pm 0,74$	$30 \pm 1,80$
		2	$0,87 \pm 0,07$	
		3	$0,87 \pm 0,06$	
ceramika	0,81	1	$0,03 \pm 0,00$	$0,70 \pm 0,04$
elastomer	0,81	1	$0,80 \pm 0,05$	$30 \pm 1,80$



Rys. 6. Makroskopowy obraz próbki kompozytu ceramika-elastomer po próbach ściskania

Fig. 6. View of the composites after compression

Podkreślenia wymaga to, że po przeprowadzeniu kolejnych prób ściskania, w odróżnieniu od kształtek z ceramicznego tworzywa porowatego, kształtki kompozytowe nie utraciły swojej spójności (pozostały nadal materiałem „litym”). Badania z użyciem elektronowego mikroskopu skaningowego wykazały, że po pierwszej próbie ściskania następuje spękanie osnowy ceramicznej; pokruszone kawałki tworzywa ceramicznego otoczone są w dalszym ciągu przez elastomer, co powoduje, że nie dochodzi do utraty spójności kształtki (rys. 7).

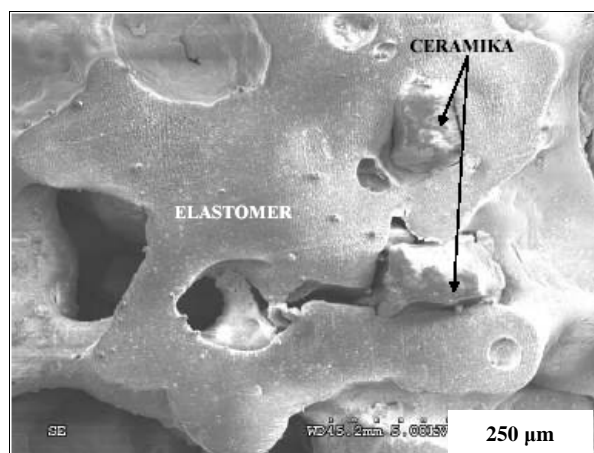
WNIOSKI

Wykonane badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

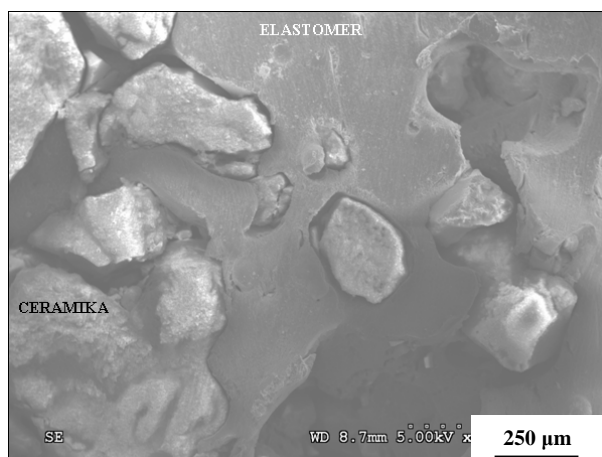
1. Kompozyt w porównaniu do ceramicznego tworzywa porowatego może osiągać wyższe wartości na-

prężen i większe odkształcenia niepowodujące zniszczeń, co pozwala mu na pracę pod wielokrotnie większym obciążeniem.

a)



b)



Rys. 7. Mikrostruktura kompozytu ceramika elastomer po próbach ściskania, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 7. Microstructures of the composites after compression

2. Kompozyty ceramiczno-elastomerowe charakteryzują się zdolnością do wielokrotnie większej absorpcji energii w czasie prób ściskania w porównaniu do ceramicznego tworzywa porowatego i elastomeru.
3. Maksymalną ilość energii absorbuje kompozyt w 1 próbie ściskania; w dalszych próbach ściskania wartość zaabsorbowanej energii jest znacznie mniejsza w porównaniu do 1 próby. Różnica w wielkości absorbowanej energii między 2 i 3 próbą jest już wówczas nieznaczna.
4. Wraz ze wzrostem szybkości prowadzenia próby ściskania wartość zaabsorbowanej energii wzrasta.

Podziękowanie

Prace zrealizowano w ramach projektu badawczego nr 3T08D01529 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

- [1] Pampuch R., Budowa i właściwości materiałów ceramicznych, Wydawnictwo AGH, Kraków 1995.
- [2] Pampuch R., Siedem wykładów o ceramice, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2001.
- [3] Szafran M., Rokicki G., Lipiec W., Konopka K., Kurzydłowski K.J., Porowata ceramika infiltrowana metalami i polimerami, *Kompozyty (Composites)* 2002, 2, 5.
- [4] Boczkowska A., Babski K., Konopka K., Krzesiński G., Kurzydłowski K.J., Determination of residual stresses in ceramic-elastomer composites by finite element method, *EUROMAT 2005 European Congress on Advanced Materials and Processes*, Prague.
- [5] Boczkowska A., Konopka K., Babski K., Krzesiński G., Kurzydłowski K.J., Finite element modeling of the residual stresses in the ceramic-elastomer composites, *Materials Science* 2005, 23, 2.
- [6] Boczkowska A., Konopka K., Babski K., Szafran M., Kurzydłowski K.J., Improvement of wetting and bonding of SiO₂ ceramics and urea-urethane elastomer, *E-MRS 2005 Fall Meeting*, 05-09.09.2005 Warsaw, conference proceedings.
- [7] Babski K., Boczkowska A., Konopka K., Krzesiński G., Kurzydłowski K.J., Określanie naprężeń własnych metodą elementów skończonych kompozytów ceramicznych infiltrowanych elastomerami, *Kompozyty (Composites)* 2005, 5, 3.
- [8] Boczkowska A., Konopka K., Babski K., Kurzydłowski K.J., Quantitative description of ceramic-elastomer composites with percolation microstructure, *7th STERMAT International Conference on Stereology and Image Analysis in Materials Science*, 10-13.05.2005 Zakopane, conf. proceedings vol. 1.
- [9] Ashby M.F., Jones D.R.H., *Materiały inżynierskie 1*, WNT, Warszawa 1995.
- [10] Szafran M., Boczkowska A., Konopka K., Kurzydłowski K.J., Rokicki G., Batorski K., Kompozyt ceramiczno-polimerowy i sposób wytwarzania kompozytu ceramicznego-polimerowego, zgłoszenie patentowe nr P.353-130.