

Kamil Babski^{1*}, Anna Boczkowska², Mikołaj Szafran³, Krzysztof J. Kurzydłowski⁴

^{1, 2, 4} Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

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

* Corresponding author. E-mail: kbabski@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 21.02.2008

MIKROSTRUKTURALNE UWARUNKOWANIA WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE INFILTROWANYCH KOMPOZYTÓW CERAMICZNO-ELASTOMEROWYCH

Przedstawiono wybrane właściwości mechaniczne kompozytów ceramiczno-elastomerowych wyznaczone podczas ściskania. Badane kompozyty wytwarzane były w procesie infiltracji porowatej ceramiki SiO₂ elastomerem poliuretanowym. Do wytwarzania kompozytów wykorzystano trzy typy ceramiki porowatej o różnej wielkości porów, dzięki czemu uzyskano kompozyty różniące się mikrostrukturą oraz właściwościami mechanicznymi. W badaniach zastosowano dwie prędkości ściskania i opisano wpływ szybkości odkształcania na właściwości badanych kompozytów. W pracy wskazano charakterystyczne etapy ściskania badanych kompozytów oraz podjęto próbę ich interpretacji w powiązaniu z opisem etapów niszczenia mikrostruktury. Stwierdzono, że właściwości kompozytów pod obciążeniami ściskającymi są silnie zależne zarówno od typu mikrostruktury, jak i od szybkości odkształcania, a wyznaczone wartości energii pochłanianej przez kompozyty mogą być porównywane z danymi dla materiałów wykorzystywanych na szok-absorbery opisywane w literaturze.

Słowa kluczowe: kompozyty, ceramika porowata, poliuretan, infiltracja, pochłanianie energii

EFFECT OF THE MICROSTRUCTURE ON COMPRESSIVE STRENGTH OF INFILTRATED CERAMIC-ELASTOMER COMPOSITES

The present work concerns mechanical properties of ceramic-elastomer composites under compressive loads. The ceramic-elastomer composite investigated here have a microstructure of percolated phases. Such composites exhibit high initial strength and stiffness with the ability to sustain large deformations due to combining the ceramic stiffness and rubbery elasticity of elastomer. The microscopic observations reveal that the pores of matrix are fully filled with the elastomer. The porous ceramic matrix was sintered from SiO₂ powders with controlled particles diameter. Since the stress-strain curve in compression for composites has a nonlinear characteristic, specific loading stages can be identified during straining. These stages are related to the type of the microstructure damage. The recognized stages are: I - elastic region, II - stable non localized microcracking, III - localized microcracking, IV - microcracking, fragmentation and straining of the elastomer. The observed plateau stress at large deformations implies that such composites can be used as a strain energy absorber. The mechanical properties in compression test were estimated in terms of: maximum compressive strength (initial maximum peak force), apparent modulus of elasticity (linear part of the stress-strain curve), the flow stress at 25% of strain. The absorbed energy was calculated as the area beneath the loading-unloading stress-strain curve. The compression tests reveal a significant difference in mechanical properties depending on composite microstructure and straining rate. It was found that the maximum compressive strength, relative modulus of elasticity and stresses at plateau region depends mainly on composite microstructure. The straining rate has a significant effect on relative modulus of elasticity and partly affects the maximum compressive strength and stresses at plateau region. It was found that ceramic-elastomer composites effectively absorb the energy at comparable value and have stress-strain characteristic similar to some aluminium foams or energy absorbing structures. In order to evaluate the complex usability of the composites as a potential shock absorbing material, the composites are currently investigated at higher straining rates.

Keywords: composites, porous ceramic, polyurethane, infiltration, energy absorption

WSTĘP

Przedmiotem badań były kompozyty ceramiczno-elastomerowe wytwarzane w procesie infiltracji porowatej ceramiki SiO₂ elastomerem poliuretanowym. Metoda ta pozwala na wytworzenie kompozytu, w którym zarówno ceramiczny szkielet, jak i polimer tworzą fazę ciągłą w trzech kierunkach. Kompozyty takie mogą

posiadać odmienne właściwości i nowe cechy w porównaniu do tradycyjnych kompozytów o osnowie polimerowej wzmocnionej cząstkami ceramicznymi.

Na podstawie wcześniejszych badań [1, 2] stwierdzono, że wypełnienie porów ceramicznej osnowy poliuretanem, za pomocą techniki stosowanej przez auto-

rów, zapewnia znaczący wzrost wytrzymałości na ściskanie porowatej ceramiki. Metodą tą można wytwarzać szeroką gamę kompozytów, dla których wymagane jest podniesienie wytrzymałości mechanicznej ceramicznej osnowy. Zależnie od zastosowanych składników potencjalne zastosowania obejmują porowate materiały ceramiczne o podwyższonej tolerancji na uszkodzenia [3, 4] lub materiały imitujące kość dla implantologii [5].

Badane kompozyty ceramiczno-elastomerowe podczas ściskania charakteryzują się dużą początkową sztywnością i wyższą wytrzymałością na ściskanie niż ceramika porowata. W trakcie ściskania, po przekroczeniu maksymalnej wytrzymałości, nie ulegają gwałtownemu pękaniu i mogą znacznie się odkształcać. Podczas odkształcania ceramiczna osnowa ulega pękaniu i fragmentacji, zaś dzięki obecności fazy elastomerowej próbka nie traci spójności i może nadal przenosić znaczne obciążenia mechaniczne.

Ze względu na występowanie na wykresach odkształcenie-napężenie wyraźnego plateau kompozyty takie mogą znaleźć zastosowanie jako materiały rozpraszające energię mechaniczną podczas ściskania. Zdolność do rozpraszania energii oraz charakter krzywych napężenie-odkształcenie podczas ściskania są porównywalne do wybranych rodzajów pianek aluminiowych lub innych kompozytów i struktur energochłonnych tzw. szok-absorberów [6-12].

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Osnowę kompozytów stanowiła porowata ceramika SiO₂. Ceramikę spiekano z frakcjonowanych piasków SiO₂ z niewielkim dodatkiem niskotopliwego spoiwa szklanego. Ceramika taka charakteryzuje się porowatością otwartą na poziomie 40% oraz pomijalnie małym udziałem porów zamkniętych. Zastosowanie piasków o frakcjonowanej wielkości ziarna pozwoliło na uzyskanie ceramiki o zadanej i zróżnicowanej wielkości porów. Dla celów niniejszych badań wykorzystano trzy typy ceramiki wytworzonej odpowiednio z trzech frakcji piasku: > 67 μm, 200÷300 μm oraz 500÷1000 μm. Charakterystykę wytworzonych kształtek porowatej ceramiki zamieszczono w tabeli 1.

TABELA 1. Charakterystyka porowatej ceramiki
TABLE 1. Porous ceramic properties

Typ	Frakcja piasku kwarcowego μm	Średnia średnica porów (metoda pęcherzykowa) μm	Porowatość otwarta (metoda Archimedes) %	S _v 1/mm
A	< 63	< 20	43 ±2	64,5 ±3,8
B	200÷300	70	41 ±2	14,2 ±1,3
C	500÷1000	120	39 ±2	4,6 ±0,7

Porowate kształtki ceramiczne infiltrowano ciekłą mieszaniną reakcyjną, z której wytwarzany jest elastomer. Proces wypełniania porów otwartych prowadzono w podwyższonej temperaturze (ok. 100°C) ze względu na mniejszą lepkość płynnej mieszanki. W celu całkowitego wypełnienia porów infiltrację prowadzono w warunkach obniżonego ciśnienia.

Do infiltracji użyto elastomeru nitylomocznikowo-uretanowego, otrzymywanego z: oligo(adypinianu etylenu) (OAE), dicyjandiamidu (DCDA) i diizocyjanianu 4,4'-difenylometanu (MDI). Opis procedury wytwarzania elastomeru oraz jego budowy i właściwości były przedmiotem wcześniejszych publikacji oraz zgłoszenia patentowego [2, 13].

Badania mikrostruktury prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-3500N.

Badania wytrzymałości na ściskanie prowadzono na trzech rodzajach próbek, które charakteryzowały się podobną porowatością otwartą, natomiast różniły się znacznie wielkością porów oraz, co się z tym wiąże, udziałem powierzchni granic faz. Efekt ten scharakteryzowano za pomocą metod analizy obrazu, wyznaczając względną powierzchnię granic międzyfazowych S_v. Parametr S_v wyznaczany jest na podstawie płaskich przekrojów mikrostruktury za pomocą metod stereologii i w przybliżony sposób podaje stosunek powierzchni granic międzyfazowych na jednostkę objętości materiału.

Badane próbki miały kształt walców o wymiarach $\phi = 20$ mm i $h = 20$ mm. Próbki kompozytowe poddawane były precyzyjnej obróbce w celu uzyskania płaskich i równoległych powierzchni. W badaniach zastosowano dwie prędkości odkształcania. Ściskanie prowadzono z prędkością odkształcania 0,001 s⁻¹ przy użyciu statycznej maszyny wytrzymałościowej Instron oraz 2 s⁻¹ przy użyciu maszyny dynamicznej MTS 810. Wyznaczono wybrane parametry mechaniczne kompozytów w próbie ściskania.

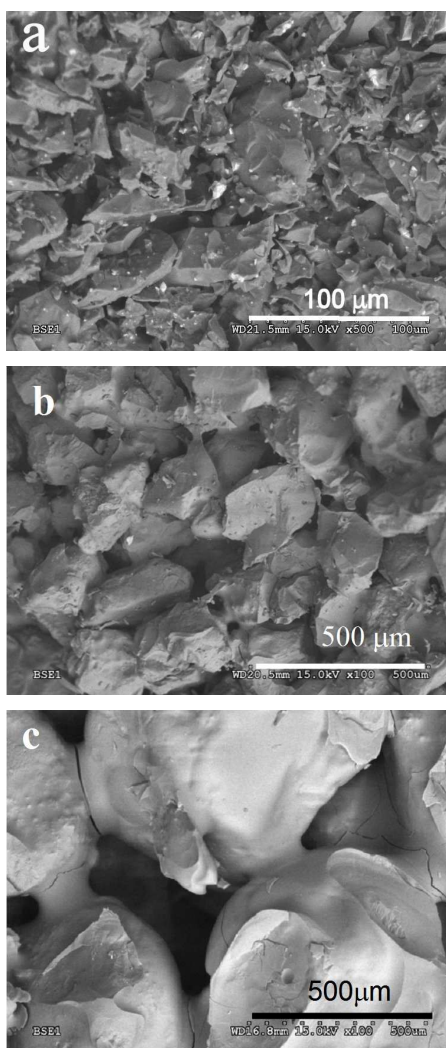
WYNIKI BADAŃ

Na obrazach przełomów badanej ceramiki (rys. 1) można wyróżnić ziarna SiO₂, o kształcie zbliżonym do kuli, z jakiego spieczona została ceramika, oraz szybkowe połączenia między ziarnami powstałe z niskotopliwego spoiwa ceramicznego.

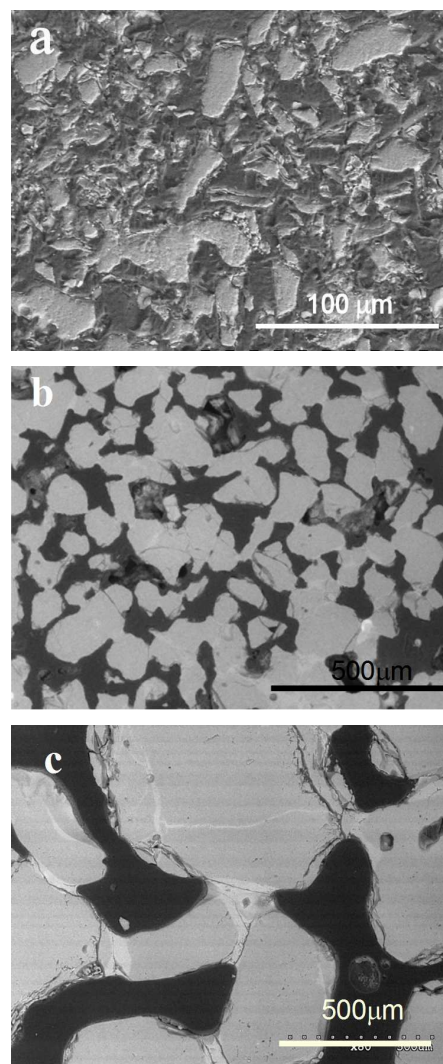
Na rysunku 2 przedstawiono płaskie przekroje otrzymywanych kompozytów. Na zdjęciach ceramika widoczna jest jako jasna, natomiast elastomer jako ciemny. Zauważalna jest także różnica w kontraście fazowym między przekrojami ziaren SiO₂ oraz łączących ich szyjek. Świadczy to o różnicy w składzie fazowym tych obszarów i potwierdza koncentrację niskotopliwego spoiwa głównie na stykach ziaren SiO₂, czyli w obszarze szyjek. Zjawisko to jest szczególnie wyraźnie widoczne dla mikrostruktury ceramiki typu C.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji płaskich przekrojów stwierdzono, że zastosowane parametry infiltracji umożliwiają całkowite wypełnienie otwartych porów ceramicznej osnowy elastomerem. Widoczne niewielkie i nieliczne pory są wynikiem zamkniętego w obszarze elastomeru powietrza, zaś pęknięcia oraz nieregularne pory powstają głównie podczas preparatyki i mechanicznego cięcia próbek. Zarówno obserwacje kruchych przełomów ceramiki, jak i przekrojów kompozytów sugerują, że sztywność połączenia między ziarnami są najbardziej narażone na pęknięcie i w pierwszej kolejności ulegają zniszczeniu pod wpływem działających obciążeń.

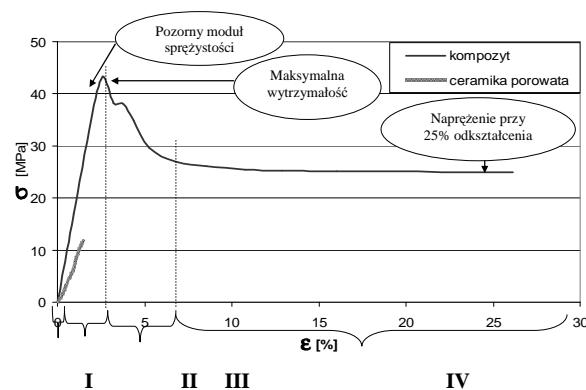
Na rysunku 3 przedstawiono charakterystyczny wykres naprężenie-odkształcenie dla porowatej ceramiki oraz wytworzonego z niej kompozytu. Właściwości kompozytu oraz ceramiki wyznaczono na podstawie rejestrowanych krzywych naprężenie-odkształcenie w trakcie ściskania. Charakterystyczne etapy ściskania oraz wyznaczane parametry zaznaczono schematycznie na rysunku 3.



Rys. 1. Przełomy próbek ceramicznych: a) typu A; b) typu B; c) typu C
Fig. 1. Fracture surfaces of ceramic samples: a) type A; b) type B; c) type C



Rys. 2. Mikrostruktury kompozytów: a) typu A; b) typu B; c) typu C
Fig. 2. Microstructure of composites: a) type A; b) type B; c) type C



Rys. 3. Charakterystyczne krzywe rejestrowane podczas ściskania kompozytu oraz porowatej ceramiki

Fig. 3. Representative stress-strain curves for compression of composites and porous ceramic

Dla wszystkich rodzajów próbek w pierwszym etapie ściskania obserwowany był „pik” naprężenia, którego maksymalna wartość została przyjęta za wartość wytrzymałości na ściskanie. Pozorny moduł sprężysto-

ści wyznaczano z nachylenia prostej, którą aproksymowano odcinek „II” wykresu. Jako istotny parametr dla potencjalnego zastosowania takiego kompozytu uznano również wartość naprężeń na odcinku plateau. Za reprezentatywną wartość uznano naprężenie dla odkształcenia równego 25%. Dla tej wartości naprężenia wyznaczano również energię, jaką pochłania kompozyt w trakcie ściskania.

Na podstawie doniesień literatury [14-16] oraz wcześniej przeprowadzonych badań z wykorzystaniem emisji akustycznej [17] podjęto próbę interpretacji charakterystycznych etapów odkształcania kompozytów oraz opisu etapów niszczenia jego mikrostruktury.

Pierwszym etapem ściskania „I” (rys. 3) jest zakres sprężysty, który obejmuje bardzo małe odkształcenia i możliwy jest do wyraźnego wyodrębnienia jedynie za pomocą emisji akustycznej.

W trakcie etapu II następuje rozwój stabilnych, niezlokalizowanych mikropęknięć. Materiał jest zdolny do przenoszenia narastających naprężeń przy jednoczesnym wzroście gęstości mikropęknięć w mikrostrukturze. Z tego powodu wyznaczony pozorny moduł sprężystości jest znacznie niższy od modułu sprężystości czystej ceramiki czy chociażby teoretycznego modułu sprężystości kompozytu wyznaczonego z reguły mieszania. Na tym etapie materiał nie wykazuje makroskopowych oznak zniszczenia próbki, a detekcja rozwoju mikropęknięć może być prowadzona za pomocą metod emisji akustycznej.

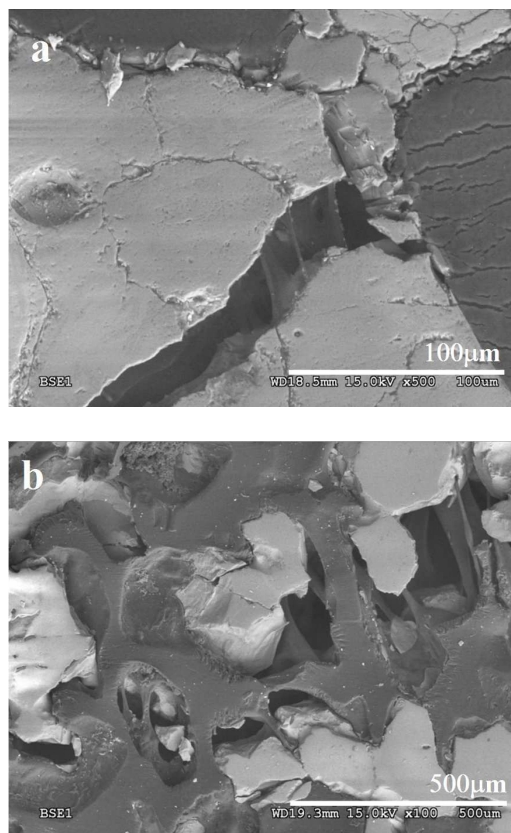
Po osiągnięciu krytycznej gęstości mikropęknięć w mikrostrukturze jest obserwowany gwałtowny spadek przenoszonych naprężeń (etap III). W tym etapie ceramiczna osnowa traci ciągłość, a pęknięcia rozwijają się, tworząc siatkę spękań na wskroś przekroju próbki.

Zakres plateau (IV) to etap, w którym następuje fragmentacja pozostałych części ceramicznego szkieletu oraz zagęszczenie siatki pęknięć. Za spójność próbki na tym etapie oraz za przenoszenie naprężeń przy znacznych odkształceniach odpowiedzialny jest elastomer. Można zatem stwierdzić, że po przekroczeniu maksymalnej wytrzymałości kompozytu rolę osnowy przejmuje elastomer. Wydaje się, że niezwykle istotnym parametrem wpływającym na wytrzymałość i spójność kompozytu przy dużych odkształceniach jest siła adhezji pomiędzy jego składnikami. Na rysunku 4 przedstawiono obraz struktury kompozytu uzyskany w trakcie odkształcania w komorze mikroskopu.

Na rysunku 4a pokazane jest otwarte mikropęknięcie oraz mostkujący je elastomer, widoczny na zdjęciu jako rozciągnięte pasma pomiędzy powierzchniami pęknięcia. Na rysunku 4b na skutek dużych odkształceń i naprężeń w obszarze pęknięcia doszło do utraty adhezji (zerwania połączenia) pomiędzy składnikami kompozytu.

Ponieważ kompozyt posiada strukturę perkolacji faz, dlatego też poliuretan, jak pokazano na rysunku 4b, tworzy niejako siatkę wokół ziaren i fragmentów cera-

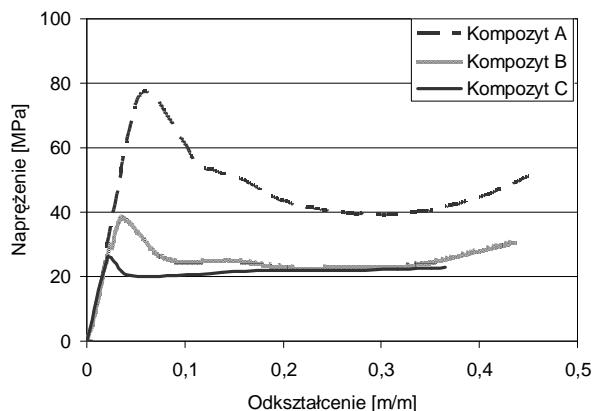
miki. Dzięki temu przenosi naprężenia oraz zapewnia spójność próbki, nawet po zerwaniu adhezji na granicy faz.



Rys. 4. Mikrostruktura kompozytu podczas odkształcania: a) mikropęknięcie mostkowane przez elastomer; b) siatka elastomeru łącząca fragmenty popękanej ceramiki

Fig. 4. Composite microstructure under straining: a) micro crack bridged by elastomer; b) a net of elastomer that joints crushed ceramic particles

Na rysunku 5 przedstawiono przykładowe krzywe naprężenie-odkształcenie otrzymane podczas ściskania kompozytów.



Rys. 5. Wykres ściskania kompozytów z szybkością $0,001 \text{ s}^{-1}$

Fig. 5. Typical stress-strain curves for composites at $0,001 \text{ s}^{-1}$ straining rate

Stwierdzono, że właściwościami, którymi wyraźnie różnią się badane typy kompozytów, są maksymalna wytrzymałość na ściskanie oraz naprężenia w obszarze plateau. W tabeli 2 zamieszczono właściwości kompozytów wyznaczone podczas ściskania.

TABELA 2. Właściwości kompozytów wyznaczone w próbie ściskania

TABLE 2. Properties of composites evaluated during compression test

Kompozyt	Prędkość odkształcania $\dot{\epsilon}$ s ⁻¹	Maksymalna wytrzymałość na ściskanie MPa	Pozorny moduł sprężystości GPa	Naprężenie ściskające przy odkształceniu 25% MPa	Energia rozproszona do 25% odkształcenia MJ/m ³
A	0,001	76	1,56	38,2	9,14
	2	84	3,24	36,2	11,9
B	0,001	42	1,57	21,4	6,1
	2	62	3,15	28,6	10,6
C	0,001	22	0,98	16,4	4,2
	2	31	1,72	25,2	7,9

Różnice maksymalnej wytrzymałości oraz pozornego modułu sprężystości dla tej samej szybkości odkształcania zależą przede wszystkim od właściwości ceramicznej osnowy oraz wpływu rozwinięcia powierzchni międzyfazowej. Zgodnie z ogólną wiedzą, w ceramice o najmniejszym ziarnie z powodu efektów kapilarnych szyjki mają relatywnie największą szerokość oraz na jednostkę objętości przypada ich największa ilość, przy zachowaniu tych samych warunków procesu wytwarzania. Kompozyt typu A podobnie jak ceramika typu A spiekana z frakcji proszku o najmniejszym ziarnie wykazywał najwyższą wytrzymałość.

Przeprowadzone badania wykazały, jak się spodziewano, że właściwości kompozytów znacząco zależą od szybkości odkształcania. Zwiększenie szybkości odkształcania powoduje zdecydowany wzrost pozornego modułu sprężystości dla wszystkich badanych rodzajów kompozytów. Maksymalna wytrzymałość oraz naprężenie przy 25% odkształcenia wykazuje wyraźną zależność od prędkości odkształcania zwłaszcza dla kompozytów typu B i C.

WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że infiltracja porowatej ceramiki elastomerem znacząco zwiększa wytrzymałość porowatej ceramiki na ściskanie.

Parametry, takie jak maksymalna wytrzymałość, pozorny moduł sprężystości oraz naprężenia na poziomie plateau, zależą przede wszystkim od mikrostruktury badanego kompozytu. Kompozyt o najmniejszych porach (typu A) wykazuje około trzykrotnie większą wy-

trzymałość na ściskanie niż kompozyt typu C i o ponad połowę wyższy moduł sprężystości. Z tego względu również naprężenia na poziomie plateau są najwyższe dla kompozytu A.

Szybkość ściskania najsilniej wpływa na pozorny moduł sprężystości oraz w mniejszym stopniu na maksymalną wytrzymałość na ściskanie. Wyraźny jest także wpływ na wartości naprężeń na plateau.

Jak pokazały badania, właściwości kompozytów pod obciążeniami ściskającymi są silnie zależne zarówno od typu mikrostruktury, jak i od szybkości odkształcania. Dla celów przyszłych zastosowań zarówno stwarza to konieczność uwzględnienia jednocześnie obu ww. parametrów, jak i daje możliwość doboru właściwości poprzez wskazanie optymalnej mikrostruktury.

Badane kompozyty wykazują podobne cechy do pianek metalicznych lub innych materiałów, których zadaniem jest pochłanianie energii mechanicznej w trakcie ściskania. Wartości pochłanianej przez kompozyty energii są porównywalne z danymi dla innych materiałów spotykanych w literaturze [6, 10, 11]. Przy tym zaznaczyć należy, że omawiane kompozyty ze względu na zależność właściwości od prędkości odkształcania wykazują bliższe podobieństwo do pian polimerowych niż np. do pian metalicznych.

Dla celów pełnej oceny przydatności omawianych kompozytów na tzw. szok-absorbery opracowywane kompozyty są obecnie charakteryzowane przy większych prędkościach odkształcania.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu badawczego nr 3T08E 00928.

Praca częściowo finansowana przez Wydział Chemiczny PW (praca nr 504/G/1020/0614).

LITERATURA

- [1] Boczkowska A., Konopka K., Kurzydłowski K.J., Effect of elastomer structure on ceramic-elastomer composite properties, *Journal of Materials Processing Technology* 2006, 175, 40-44.
- [2] Konopka K., Boczkowska A., Szafran M., Kurzydłowski K.J., Mikrostruktura i właściwości kompozytów ceramika-elastomer, *Kompozyty* 2003, 7, 216-220.
- [3] Chen Y.-C., Wu S., Piezoelectric composites with 3-3 connectivity by injecting polymer for hydrostatic sensors, *Ceramics International* 2004, 30, 69-74.
- [4] Cui C., Baugmann R.H., Iqbal Z., Dahlstrom D.K., Improved piezoelectric ceramic/polymer composites for hydrophone applications, *Synthetic Materials* 1997, 85, 1391-1392.
- [5] Kalita S.J., Bose S., Hosick H.L., Bandyopadhyay A., Development of controlled porosity polymer-ceramic composite scaffolds via fused deposition modeling, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 611-620.
- [6] Koza E., Leonowicz M., Wojciechowski S., Simancik F., Compressive strength of aluminium foams, *Materiale Letters* 2003, 58, 132-135.

- [7] Yang I.Y., Lee K.S., Park S.G., Cha C.S., The axial collapse characteristics of hat shaped section members in a vehicle, *Journal of Materials Processing Technology* 2007, 187-188, 136-139.
- [8] Xuea P., Yua T.X., Taob X.M., Effect of cell geometry on the energy-absorbing capacity of grid-domed textile composites, *Composites: Part A* 31 (2000) 861-868.
- [9] Mahdi E., Hamouda A.M.S., Sahari B.B., Khalid Y.A., On the collapse of cotton/epoxy tubes under axial static loading, *Applied Composite Materials* 2003, 10, 67-84.
- [10] Woldeesenbet E., Gupta N., Jadhav A., Effects of density and strain rate on properties of syntactic foams, *Journal of Materials Science* 2005, 40, 4009-4017.
- [11] Gupta N., A functionally graded syntactic foam material for high energy absorption under compression, *Materials Letters* 2007, 61, 979-982.
- [12] Lee D.G., Lim T.S., Cheon S.S., Impact energy characteristic of composite structures, *Composite Structures* 2000, 50, 381-390.
- [13] Szafran M., Boczkowska A., Konopka K., Kurzydłowski K.J., Rokicki G., Batorski K., PL Patent No. P.353130 (2002).
- [14] Podrezov Y.M., Firstov S.O., Szafran M., Kurzydłowski K.J., Non-elastic behaviours of high -porosity ceramics and ceramic-polymer composites, E-MRS Fall Meeting 2003 Conference, Poland.
- [15] Blechman I., Brittle solids under compression. Part 1: gradient mechanisms of microcracking, *Int. J. Solids Structures* 1997, 34, 20, 2536-2581.
- [16] Wang E.Z., Shrive N.G., Brittle fracture in compression: mechanisms, models and criteria, *Engineering Fracture Mechanics* 1995, 52, 6, 1107-1126.
- [17] Boczkowska A., Konopka K., Schmidt J., Kurzydłowski K.J., Badania wpływu elastomeru i adhezji na wytrzymałość na ściskanie kompozytów ceramika-elastomer, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 9, 41-47.