

Anita Olszówka-Myalska^{1*}, Agnieszka Botor-Probierz¹, Justyna Krzak-Roś²
Anna Łukowiak², Tomasz Rzychoń¹

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, ul. Krasińskiego 8b, 40-160 Katowice, Poland

² Politechnika Wroclawska, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław, Poland

* Corresponding author. E-mail: anita.olszowka-myalska@polsl.pl

Otrzymano (Received) 16.02.2009

ZASTOSOWANIE PROCESU ZOL-ŻEL DO POKRYWANIA POWIERZCHNI WŁÓKIEŃ WĘGLOWYCH WARSTWĄ SiO₂

Przedstawiono koncepcję zastosowania metody zol-żel do otrzymywania cienkich powłok SiO₂ na włóknach węglowych w celu modyfikacji ich właściwości technologicznych pod kątem aplikacji w kompozytach z osnową metalową. Jako materiał węglowy użyto włókna FT 300B w postaci granulatu uzyskanego z włókien ciętych izometrycznie rozmieszczonych przestrzennie. Powłokę krzemionkową otrzymano, stosując metodę zol-żel. Hydrolizat SiO₂ przygotowano z prekursorów metaloorganicznych (tetrametoksylan, fenylotrietoksylan). Do charakterystyki struktury warstwy wykorzystano metody skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM-FE HITACHI 4200-S i SEM HITACHI S-3400N z systemem EDS Thermo Noran System SIX) oraz rentgenowskiej analizy fazowej (JEOL JDX-7S). Stwierdzono możliwość uzyskania równomiernej powłoki na włóknach oraz tylko niewielki efekt szepiania włókien powłoką. Analiza EDS potwierdziła obecność w powłoce krzemu i tlenu. Otrzymana powłoka o grubości ok. 100 nm charakteryzowała się budową amorficzną i nie obserwowano jej łuszczenia się ani odpajania do podłoża węglowego. Uzyskane wyniki wskazują na celowość weryfikacji przydatności powłoki w kształtowaniu mikrostruktury połączenia materiał węglowy-stopy metali.

Słowa kluczowe: włókna węglowe, nanopowłoki, tlenek krzemu, zol-żel, kompozyty metalowe

PREPARATION OF THE SiO₂ SOL-GEL LAYER ON THE CARBON FIBERS

In the article the sol-gel technique was proposed for deposition of SiO₂ layer on carbon fibers as a method for potential application in technology of metal matrix composites reinforced with carbon fibres. During the process of layer formation two silicon precursors the tetramethylorthosilicate (TMOS) and phenyltriethoxysilane (PhTEOS) and additionally the ethanol with the mol ratio as 1:0.8:5. (TMOS:PhTEOS:EtOH). Hydrolysate was deposited on the granules of FT 300B carbon fibers. Granules of short fibers with 3D isometric distribution were prepared from cutted roving of carbon fibers. The thin SiO₂ layer was formed during immersion of carbon material in metalloorganic solution. After sol-gel process the macroscopic properties of carbon fibers granules were not changed and bridging effect was observed very seldom. Scanning electron microscopy (SEM-FE HITACHI 4200-S and HITACHI S-3400N with EDS Thermo Noran System SIX) and X-ray diffraction (JEOL JDX-7S) methods were used for structural investigations. The uniform, adherent and crack-free layer was formed. The thickness of a layer was estimated on the 100 nm level. The effect of fibers bridging was observed by SEM very seldom. The EDS results from the surface of coated fibers confirmed the signals of silicon and oxygen. By the XRD method no crystalline phase was identified. Therefore it can be concluded that the amorphous layer of SiO₂ was deposited on the carbon fibers. It is in good agreement with own results for SiO₂ sol-gel coatings without thermal stabilization deposited on silicon semiconductors and optical sensors and literature data for SiO₂ coatings deposited on carbon fibers. Presented results showed the usability of sol-gel method for modification of carbon fibers surface by SiO₂ nanosize coating.

Keywords: carbon fibers, nanocoatings, silicon oxide, sol-gel, metal matrix composites

WPROWADZENIE

Włókna węglowe są jednym z najważniejszych materiałów wykorzystywanych jako zbrojenie kompozytów ze względu na zespół właściwości, tj. wysoką wytrzymałość, sztywność, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej [1, 2] oraz relatywnie niski koszt. Połączenie ich z metalem sprawia wiele problemów ze względu na słabą zwilżalność ciekłymi stopami metali i skłonnością

do utleniania [3, 4], co wymusza zastosowanie złożonych i precyzyjnych procedur technologicznych.

Jednym z rozwiązań umożliwiających prawidłowe połączenie włókien z osnową metalową jest modyfikacja powierzchni zbrojenia poprzez nanoszenie odpowiednich powłok. Powłoka taka powinna polepszyć zwilżalność i/lub stanowić barierę dyfuzyjną dla niekontrolowanego

wzrostu nowych faz, ale nie powinna być składnikiem strukturalnym inicjującym zniszczenie kompozytu [4].

W niniejszej pracy do modyfikacji powierzchni włókien węglowych zastosowano powłokę SiO₂ otrzymaną metodą zol-żel. Istnieją doniesienia literaturowe [5-7] o zastosowaniu takiej koncepcji, jednak nie precyzują one szczegółów metodycznych, a wskazują na występowanie porów w warstwie SiO₂ [7], odspajanie warstwy od włókien [6] i pękanie warstwy [7]. Formowanie się cząstek SiO₂ w fazie ciekłej oraz ich polimeryzacja kształtują strukturę powłoki otrzymywanej metodą zol-żel. Ewentualna porowatość w przypadku ich wygrzewania może spowodować szybką degradację włókien pokrytych SiO₂. Istotnym parametrem jest również uzyskanie odpowiedniej grubości powłoki. Zgodnie z wynikami eksperymentu przedstawionymi w pracy [7] przekroczenie grubości 150 nm powoduje pękanie powłoki. Do wytworzenia warstw krzemionkowych można stosować różnego rodzaju prekursorzy krzemowe [8-14], najczęściej używane to TEOS (Si(OC₂H₅)₄), TMOS (Si(OCH₃)₄) oraz phTEOS (C₆H₅Si(OC₂H₅)₃). W syntezie zol-żel parametry, takie jak grubość warstwy, skurcz i porowatość, zależą m.in. od:

- substratów użytych do syntezy,
- sposobu nanoszenia powłoki na podłoże,
- sposobu obróbki termicznej otrzymanego produktu,
- użytego katalizatora [8].

W eksperymencie własnym wykorzystano pozytywne doświadczenia grupy Sol-Gel Laboratory (SGL) w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej w wytwarzaniu powłok SiO₂ metodą zol-żel, które zastosowano m.in. w czujnikach optycznych i rezystancyjnych [9-12]. Warunki tego procesu dostosowano do otrzymania powłoki na włóknach węglowych takiej, aby spełniała parametry wymagane w technologii materiałów kompozytowych.

PRZEBIEG EKSPERYMENTU

Materiał i metodyka badań

Materiał do badań stanowiły włókna węglowe typu FT 300B, które zostały spreparowane do postaci granul o średnicy ok. 5 mm, zawierających izometrycznie rozmieszczone włókna cięte. Następnie naniesiono na nie powłokę dwutlenku krzemu SiO₂ metodą zanurzeniową zol-żel. Przeprowadzono obserwacje makrostruktury, a następnie dokonano charakterystyki mikrostruktury.

Badania mikroskopowe prowadzono na skaningowych mikroskopach elektronowych SEM-FE HITACHI 4200-S i HITACHI S-3400N z analizatorem rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego Thermo Noran System SIX. Preparaty sporządzono zarówno z granul włókien z powłoką, jak i, w celu porównawczym, bez powłoki. Zostały one przyklejone do przewodzącego podłoża z zachowaniem ich konfiguracji przestrzennej,

a następnie lokalnie dodatkowo przycięte, aby odsłonić przekrój powłoka-włókno.

Do scharakteryzowania składu fazowego naniesionej powłoki zastosowano metodę rentgenowskiej analizy fazowej (XRD). Przygotowano dwie próbki w postaci proszkowej - jedną z włókien pokrytych warstwą, drugą jako porównawczą z włókien bez powłoki. Badania przeprowadzono na dyfraktometrze JEOL JDX-7S, stosując lampę z anodą miedzianą ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$), zasilaną prądem o natężeniu 20 mA przy napięciu 40 kV, oraz monochromator grafitowy. Rejestracji dokonano metodą krokową z krokiem 0,05° i czasem zliczania 10 sekund w zakresie kątowym od 5 do 90° 2 θ .

Procedura nakładania powłoki

Warunki pokrywania włókien węglowych ustalono na podstawie prób przy różnych wariantach parametrów procesów cząstkowych. Do syntezy wykorzystano dwa prekursorzy krzemowe: tetrametoksylan (TMOS) i fenylo-trietoksylan (PhTEOS) oraz etanol. Odczynniki w stosunku molowym 1:0,8:5 (TMOS:PhTEOS:EtOH) mieszano z użyciem mieszaniny magnetycznej z zastosowaniem 1 mM kwasu solnego jako katalizatora. Włókna węglowe w przygotowanym roztworze zolu mieszano w stosunku wagowym 1:150 z użyciem łaźni ultradźwiękowej, a następnie oddzielono od roztworu, przemyto metanolem i suszono w temperaturze pokojowej.

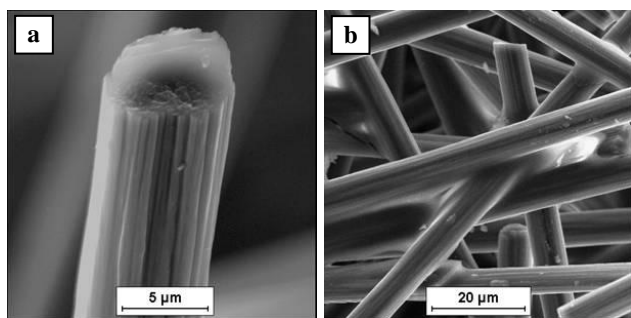
Proces tworzenia powłoki przebiegał w następujących etapach:

- 1) hydroliza alkoksykrzemianów w roztworze wodno-alkoholowym,
- 2) polikondensacja prowadząca do powstania zolu - roztworu koloidalnego rosnącej sieci polimerowej SiO₂,
- 3) naniesienie zolu na włókna i jego żelowanie przez odparowanie rozpuszczalnika,
- 4) suszenie materiału.

Obserwacje makro- i mikroskopowe

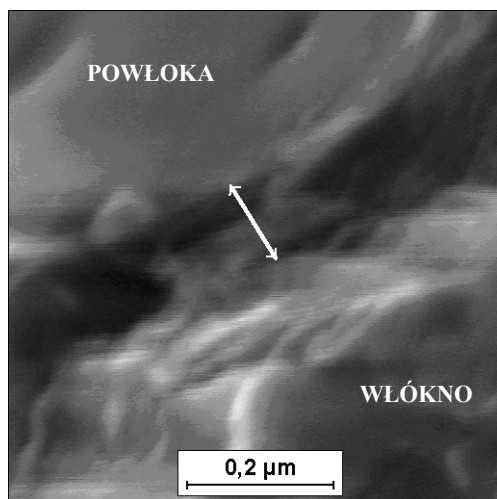
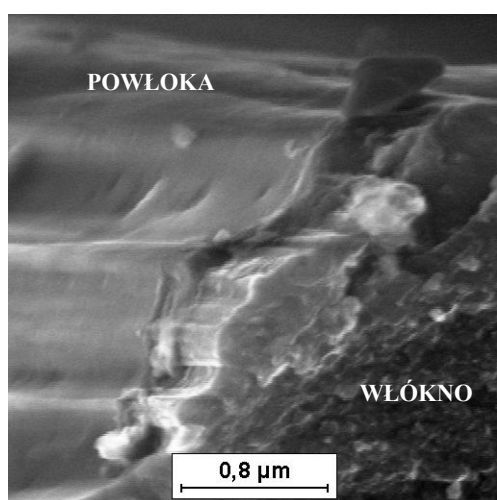
Makrostruktura granul z włókien po procesie zol-żel nie uległa zmianom, zachowały swoje rozmiary i kształt, były nadal sprężyste, a jedynie ich zabarwienie zmieniło się na szare.

Cechą charakterystyczną mikrostruktury użytych do badań włókien w stanie wyjściowym, podobnie jak i innych komercyjnych materiałów tego typu, był stały przekrój i występowanie na powierzchni regularnych bruzd, wynikających z ich lamelarniej budowy (rys. 1a). Po procesie zol-żel granul zachowały przestrzenny układ włókien, a same włókna je tworzące pokryte były równomiernie warstwą zarówno wzdłuż osi, jak i na przekrojach poprzecznych (rys. 1b). Ponadto lokalnie, w przypadku bezpośredniego połączenia włókien w trakcie konstytuowania powłoki, obserwowano ich szepianie. Efekt ten częściowo eliminowano przez przemywanie metanolem produktu końcowego.



Rys. 1. Obraz SEM włókien węglowych: a) pojedyncze włókno bez powłoki z widocznymi bruzdami, b) granuła włókien ciętych pokrytych powłoką SiO₂ metodą zol-żel, widoczne szczypania włókien powłoką

Fig. 1. SEM image of carbon fibers: a) single fiber without layer, lamellar structure of fiber visible, b) granule of short fibers coated with SiO₂ by sol-gel method, the bridging effect visible



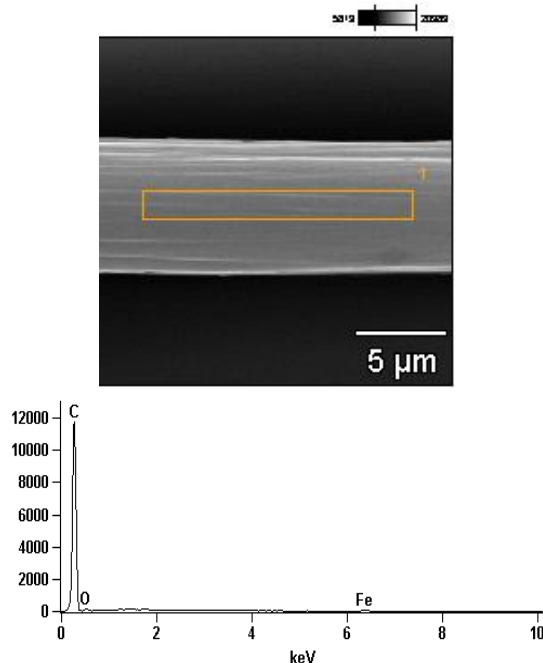
Rys. 2. Obraz SEM powierzchni i przekroju włókna węglowego pokrytego powłoką SiO₂ metodą zol-żel

Fig. 2. SEM image of surface and cross-section of carbon fiber coated with SiO₂ by sol-gel method

Powłoka miała dobrą adhezję do podłoża, wypełniając bruzdy występujące na powierzchni włókien, co ujawniono na przekrojach otrzymanych w wyniku cięcia (rys. 2a,b). Ponadto w powłoce nie występowały spękania ani nie ulegała ona odspojeniu. Jej obraz mikroskopowy przy dużym powiększeniu nie wykazywał cech typowych dla

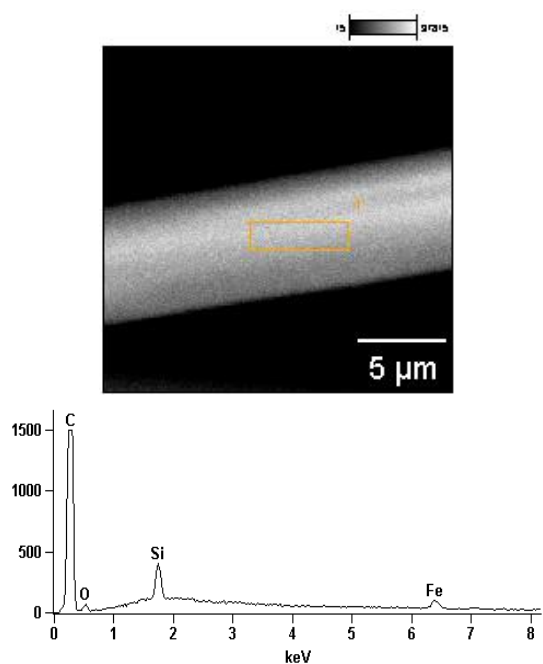
powłok polikrystalicznych. Grubość powłoki oszacowano na podstawie 60 losowo wybranych włókien na poziomie rzędu 100 nm (rys. 3b).

W widmach rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego pochodzących zarówno z powierzchni włókien (rys. 3), jak i ich przekrojów poprzecznych stwierdzono obecność pików pochodzących od węgla i żelaza oraz tlenu, a w widmach pochodzących z powierzchni włókien po procesie zol-żel dodatkowo krzem (rys. 4).



Rys. 3. Wyniki badań SEM-EDS powierzchni włókna węglowego bez modyfikacji powierzchniowej

Fig. 3. Results of SEM-EDS investigations of carbon fiber without surface

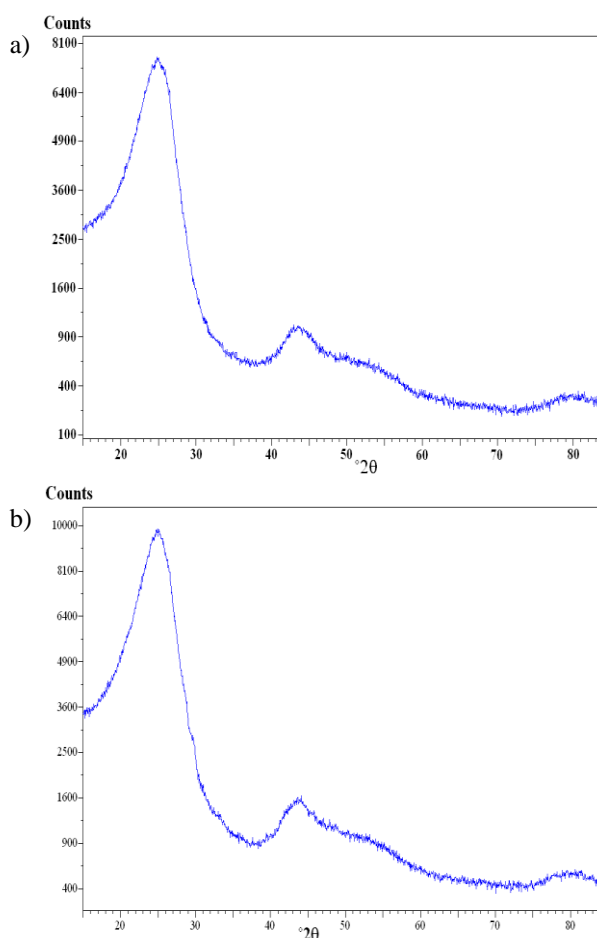


Rys. 4. Wyniki badań SEM-EDS powierzchni włókna węglowego po modyfikacji powierzchniowej

Fig. 4. Results of SEM-EDS investigations of carbon fiber after surface modification

Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Metoda dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystana została w celu określenia składu fazowego powstałej powłoki. Na uzyskanych dyfraktogramach (rys. 5a i b) nie stwierdzono refleksów od krystalicznego węgla ani krystalicznego tlenku krzemu SiO₂, co wskazuje na obecność jedynie faz amorficznych w badanych próbkach i tym samym świadczy o tym, że otrzymana powłoka jest amorficzna. Jest to zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi amorficznych powłok SiO₂ wytworzonych metodą zol-żel, niestabilizowanych termicznie na takich podłożach, jak włókna węglowe [4], krzemowe płytki półprzewodnikowe [13], sensory optyczne [15].



Rys. 5. Dyfraktogramy XRD: a) włókna węglowe w stanie wyjściowym, b) włókna węglowe z powłoką SiO₂

Fig. 5. XRD patterns: a) carbon fibers before treatment, b) carbon fibers coated with SiO₂

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu stwierdzono możliwość uzyskania metodą zol-żel warstwy SiO₂ na włóknach węglowych. Przy zastosowanych parametrach procesu otrzymano warstwę SiO₂ ciągłą i równomierną, bez porów i spękań, charakteryzującą się dobrą przyczepnością do podłoża. Ma ona postać amorficzną, co jest zgodne z danymi literaturowymi.

Przyjęte warunki procesu zachowują przestrzenną konfigurację włókien w materiale węglowym, ale nie pozwalają całkowicie wyeliminować efektu mostkowania. Wskazuje to na konieczność stosowania bardzo cienkich powłok do pokrywania zbrojenia w postaci 3D, jak i dostosowania grubości powłoki do odległości międzywłóknowych występujących w komercyjnych komponentach włóknistych. Po przeprowadzonych doświadczeniach zasadne wydaje się podjęcie prób zastosowania innych prekursorów krzemionkowych oraz dopracowanie metody nanoszenia tak, by wyeliminować efekt mostkowania.

Uzyskanie cenniejszej powłoki o grubości rzędu 100 nm o wymaganych parametrach stanowi przesłanki do aplikacji przyjętej koncepcji w procesach konsolidacji włókien z ciekłymi metalami.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 4689/B/T02/2007/33.

LITERATURA

- [1] Fourdeaux A., Perret R., Ruland W., Carbon Fibres, (Plastic and Poly. Conf. Suppl. No5), The Plastics Institute, London 1971, 59-67.
- [2] Chand S., Review carbon fibers for composites, Journal of Materials Science 2000, 35, 6, 1303-1313.
- [3] Ye H.Z., Liu X.Y., Review of recent studies in magnesium matrix composites, Journal of Materials Science 2004, 39, 6153-6171.
- [4] Bacos M.P., Protection of carbon based composites, Journal de Physique IV, Colloque C9, supplement au Journal de Physique III 1993, 3, 819-829.
- [5] Łukowiak A., Ryznar T., Tadaszak R., Nowacki M., Warstwy SiO₂ oraz SiO₂-TiO₂ na podłożu z niskotemperaturowej ceramiki współwypalanej, Ceramika 2007, 101, 197-202.
- [6] Katzman H.A., Fibre coatings for the fabrication of graphite-reinforced magnesium composites, Journal of Materials Science 1987, 22, 1, 144-148.
- [7] Wang Y.Q., Zhou B.L., Wang Z.M., Oxidation protection of carbon fibres by coatings, Carbon 1995, 33, 4, 427-433.
- [8] Fardad M.A., Catalysts and the structure of SiO₂ sol-gel films, Journal of Materials Science, 2000, 35, 1835-1841.
- [9] Łukowiak A., Dylewicz R., Patela S., Strek W., Maruszewski K., Optical properties of SiO₂-TiO₂ thin film waveguides obtained by the sol gel method and their applications for sensing purposes, Optical Materials 2005, 27, 1501-1505.
- [10] Kozłowska K., Łukowiak A., Szczurek A., Dudek K., Maruszewski K., Sol gel coatings for electrical gas sensors, Optica Applicata 2005, 35, 783-790.
- [11] Lis S., Łukowiak A., Dylewicz R., Patela S., Maruszewski K., SiO₂-TiO₂ thin film for integrated optics fabricated by the sol-gel technique, IEEE Conference Proceedings, 2006 International Students and Young Scientists Workshop Photonics and Microsystems, Wrocław - Szklarska Poręba, Poland, 30.06-2.07.2006, 34-38.
- [12] Łukowiak A., Dylewicz R., Lis S., Baszczuk A., Patela S., Maruszewski K., SiO₂-TiO₂ thin films obtained by the sol-gel method, Annals of Polish Chemical Society 2007 (Roczniki Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2007).

- [13] Imai H., Morimoto H., Tominaga A., Hirashima H., Structural changes in sol-gel derived SiO₂ and TiO₂ films by exposure to water vapor, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1997, 10, 45-54.
- [14] Livage J., Sol-gel processes, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 1997, 2, 132-138.
- [15] Collino R., Therasse J., Binder P., Chatup F., Boilot J-P., Levy Y., Thin films of functionalized amorphous silica for immunosensors application, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1994, 2, 823-826.