

Katarzyna Konopka¹, Anna Boczkowska², Krzysztof J. Kurzydłowski³

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

Mikołaj Szafran⁴

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

MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW CERAMIKA-ELASTOMER

Badano kompozyty ceramika-elastomer uzyskane metodą infiltracji porowatych ceramik SiO_2 i Al_2O_3 elastomerem nitrylo-mocznikowouretanowym. Celem było opisanie mikrostruktury kompozytów w kontekście ich właściwości, a w szczególności poznanie wpływu ich mikrostruktury na wytrzymałość na ściskanie. Uzyskane wyniki ujawniły, że proces infiltracji prowadzi do otrzymania kompozytów o bardzo dużym stopniu wypełnienia porów przez elastomer, zapewniając powstanie mikrostruktury z perkolacją tej fazy w osnowie ceramicznej. Połączenie dwóch materiałów o skrajnie różniących się właściwościach spowodowało uzyskanie materiału o wysokiej wytrzymałości na ściskanie i jednocześnie wykorzystującego możliwość osiągania dużych odkształceń. Badane kompozyty zachowują spójność, na skutek ściskania, nawet wówczas, gdy pod wpływem naprężeń ściskających pęka ceramiczny szkielet. Po przekroczeniu wytrzymałości ceramicznej osnowy naprężenia ściskające przenoszone są przez elastomer, ulegający odkształceniom wysokoelastycznym. Przy cyklicznej pracy kompozytu pod obciążeniem funkcje osnowy przejmuje elastomer, a ceramika staje się fazą wzmacniającą.

Słowa kluczowe: ceramika, kompozyty, polimer, mikrostruktura

MICROSTRUCTURES AND PROPERTIES OF CERAMIC-POLYMER COMPOSITES

The present work concerns the ceramic-polymer composites obtained via infiltration of the porous ceramics Al_2O_3 and SiO_2 by the urea-urethane elastomer. The aim was to study the composite microstructure effect on its mechanical properties especially on the compression strength. The composites microstructure was studied using the scanning electron microscopy. The obtained results (Fig. 1a and Fig. 1b) show that the infiltration method can be used to fabricate composites with percolation microstructure. The ability of the elastomer for porous ceramic infiltration depends on the size of the porous. The SEM investigations (Figs. 2 and 3) also indicate the good adhesion between the ceramic and the urea-urethane elastomer. The compression tests for obtained composites were made and the results are shown in Figures 6 and 8. These composites exhibit high compression strength together with the ability to achieve large deformation. This is due to the fact that the elastomer exhibits high elastic properties and deforms after the ceramic loose its cohesion. During the cyclic compression the elastomer becomes the matrix reinforced by the ceramic.

Key words: ceramics, composites, polymer, microstructure

WPROWADZENIE

Projektowanie nowych materiałów kompozytowych jest uwarunkowane wieloma funkcjami celu, jakie mają one spełniać. Jedną z takich właśnie funkcji jest zdolność przenoszenia naprężeń przez konstrukcje. Materiały ceramiczne mogą przenosić duże obciążenia ściskające, ze względu na swoją budowę są jednak mało odporne na kruche pękanie. Możliwość poprawy odporności na kruche pękanie tworzyw ceramicznych wiąże się z wytworzeniem kompozytów o osnowie ceramicznej z plastyczną fazą, którą najczęściej jest metal. Wprowadzenie polimeru do osnowy ceramicznej jest rzadko spotykane. Znacznie częściej natomiast projektuje się kompozyty o osnowie polimerowej z dodatkiem takich proszków ceramicznych, jak: SiO_2 , SiC , TiC , Al_2O_3 , grafit, mika i wiele innych [1-3]. W takich kompozytach

polimer-ceramika faza ceramiczna ma przede wszystkim zapewnić wzrost twardości i odporności na ścieranie, a także w mniejszym stopniu sztywności i wytrzymałości. Kompozyty te znajdują zastosowanie na wyroby wykonywane metodą odlewania, np. foremniki, a także warstwy licowe kompozytów włóknistych.

Wprowadzenie polimeru do kruchej ceramicznej osnowy, a w szczególności elastomeru stwarza możliwości poprawienia zdolności ceramiki do przenoszenia naprężeń z racji właściwości wysokoelastycznych elastomeru i zjawiska relaksacji naprężeń w tym materiale. Przy kruchej osnowie zniszczenie następuje w wyniku rozchodzenia się szczelin i dlatego zasadne wydaje się wprowadzenie fazy plastycznej, skracającej długość szczelin, co jest zjawiskiem korzystnym dla trwałości

^{1,2} dr inż., ³ prof. dr hab. inż., ⁴ dr hab.

kompozytu. Badania własne autorów wykazują silny wpływ elastomerów na proces propagacji pęknięcia w ceramikach i ich reakcje na działanie naprężeń [4].

W prezentowanej pracy przedstawione są wyniki badań będące kontynuacją podjętych rok temu prac nad kompozytami ceramika-polimer, których wstępne wyniki prezentowano na konferencji „Kompozyty 2002”.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do wykonania kompozytów zastosowano następujące materiały:

- tworzywa porowate SiO_2 i Al_2O_3 o zaprojektowanej wielkości porów,
- segmentowy elastomer nitylomocznikowouretanowy (PNMU) o handlowej nazwie Epunit[®] [5-7], otrzymywany z:
 - oligo(adypinianu etylenu) (OAE) o nazwie handlowej Desmophen 2000, średnim ciężarze cząsteczkowym $M_n = 2040$, firmy Bayer,
 - diizocyjanianu 4,4' difenylometanu (MDI) o nazwie handlowej Isonate M 125, firmy Dow Chemical & Co. (Inc.) [8],
 - dicyjandiamidu (DCDA) cz.d.a. produkcji POCH w Gliwicach, stosowanego w postaci koncentratu w OAE o nazwie handlowej Cigmat.

Osnowy ceramiczne

Kształtki z SiO_2 miały kształt walców o średnicy 20 mm i wysokości 20 mm. W przypadku ceramiki korundowej Al_2O_3 kształtki były również walcami o średnicy 10 mm i wysokości 10 mm. Infiltrację przeprowadzono na próbkach charakteryzujących się różną porowatością, co pokazano w tabeli 1.

TABELA 1. Porowatość otwarta oraz wymiary porów kształtek ceramicznych poddanych infiltracji elastomerem
TABLE 1. Open porosity and size of pores ceramic samples using for infiltration by elastomer

Rodzaj ceramiki	Oznaczenie próbki	Porowatość otwarta P_o , %	Maksymalny wymiar porów d_{max} , μm	Średni wymiar porów d_{sr} , μm
SiO_2	I	43	180	105
Al_2O_3	EK 36	37	31	26
Al_2O_3	EK 150	46	51	44
Al_2O_3	EK 220	47	396	258

Charakterystyka wybranego elastomeru

Zastosowany segmentowy elastomer nitylomocznikowouretanowy o liniowej budowie jest samogasnący, o małej chłonności wody i dużej odporności hydrolytycz-

nej. Charakteryzuje się również dużą odpornością na ścieranie, a zwłaszcza na hydrościeranie, gęstością na poziomie $1,26 \text{ g/cm}^3$, współczynnikiem liniowej rozszerzalności termicznej $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, twardością 90°ShA , odbojnością 35% oraz zużyciem ściernym ok. 65 mm^3 (oznaczonym metodą Schoppera-Schlobacha [9]) [10]. Jego temperatura użytkowania nie przekracza 200°C . Dotychczasowe przemysłowe zastosowania Epunitów dotyczą przede wszystkim szerokiego asortymentu części pracujących w warunkach przeróbki surowców mineralnych [11].

PNMU znajdują się w stanie wysokoelastycznym i na skutek tego nawet pod niewielkim obciążeniem przejawiają znaczne odkształcenia elastyczne, łatwo i szybko odwracalne po zdjęciu obciążenia.

Metoda otrzymywania kompozytu

Syntezę PNMU o stosunku molowym MDI/OAE równym 2,5 wykonano metodą jednoetapową, w reaktorze próżniowym zaopatrzonego w mieszadło obrotowe. Odwadnianie mieszaniny OAE z DCDA prowadzono w ciągu 2 h, w temp. $150 \pm 5^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem 2-5 hPa, intensywnie mieszając. Następnie mieszaninę schładzano do temperatury około 60°C , dozowano MDI i mieszano przez 4 min pod tym samym obniżonym ciśnieniem. Tak przygotowaną mieszaniną odlewniczą napełniano pory próbki ceramicznej [12]. Reakcję poliaddycji prowadzono *in situ* w porach próbki ceramicznej w $120 \pm 5^\circ\text{C}$ w ciągu 16 h. Po utwardzeniu próbki sezonowano w temperaturze otoczenia minimum 2 tygodnie.

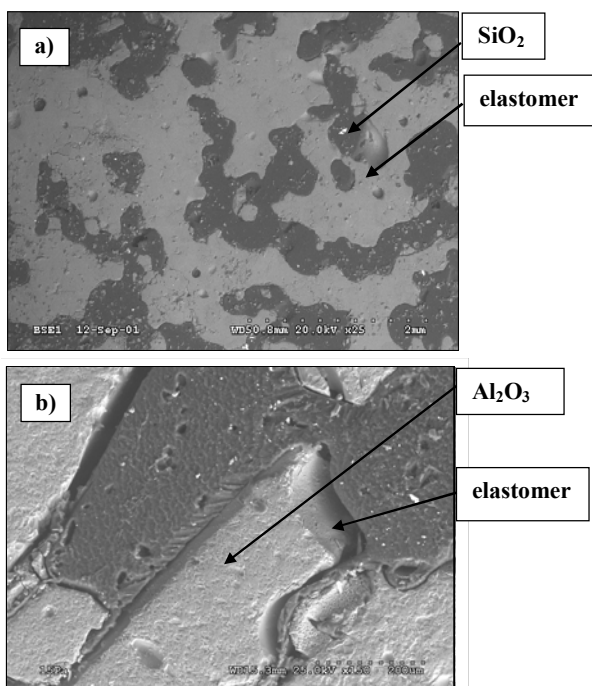
Zastosowane techniki badawcze

Do obserwacji mikrostruktury zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) HITACHI S-3500N oraz LEO 1530. Próby ściskania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej firmy Instron.

WYNIKI BADAŃ

Obserwacje makroskopowe i mikrostrukturalne uzyskanych kompozytów wskazują, że zastosowana metoda pozwala na infiltrację porowatych kształtek ceramicznych elastomerem. Wyjątkiem jest próbka ceramiki korundowej o najmniejszych porach, tj. o $d_{sr} = 26 \mu\text{m}$ (próbka EK36, tab. 1). W tej kształtce elastomer wypełnił pory na odcinku równym 4/5 wysokości próbki. Za niepełną infiltrację w tej próbce odpowiedzialna jest prawdopodobnie mała wielkość porów, utrudniająca ten proces, zwłaszcza gdy lepkość mieszaniny zaczyna wzrastać na skutek zachodzącej reakcji utwardzania elastomeru. W przypadku próbek, w których infiltracja zaszła na wskroś, elastomer wypełnił pory, co pozwoliło na wytworzenie mikrostruktury z perkolacją fazy poliimerowej w osnowie ceramicznej. Przykładowe mikro-

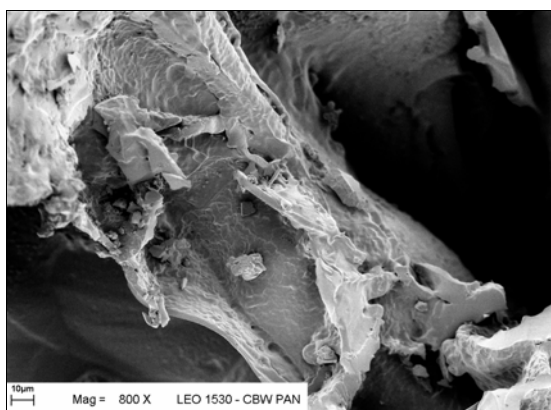
struktury badanych kompozytów przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Mikrostruktury kompozytów, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego: a) SiO₂+elastomer, b) Al₂O₃+elastomer

Fig. 1. Microstructures of the composites, SEM images: a) SiO₂+elastomer, b) Al₂O₃+elastomer

Badania przelomów kompozytów za pomocą SEM pozwoliły stwierdzić dobrą przyczepność elastomeru do osnowy ceramicznej. Elastomer oblepia osnowę ceramiczną (rys. 2). Również na rysunku 3 widoczny jest fragment próbki, w którym kawałki pokruszonej ceramiki są spajane przez elastomer.

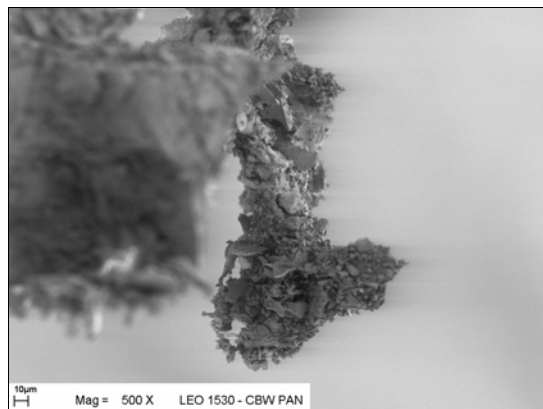


Rys. 2. Kompozyt Al₂O₃+elastomer, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 2. SEM image Al₂O₃+elastomer composite

Reakcję kompozytów na działanie naprężeń prześledzono na podstawie próby ściskania. Wybór naprężeń ściskających jest podyktowany możliwościami przenoszenia obciążeń przez ceramikę. Ten rodzaj obciążenia może być również korzystny w przypadku elastomeru charakteryzującego się właściwościami gumopodobnymi. W trakcie ściskania elastomer zachowuje się jak na rysunku 4. Wysokoelastyczne właściwości elastomer „przenosi” na kompozyt, który w trakcie ściskania przyjmuje kształt beczki (rys. 5).

W trakcie ściskania elastomer zachowuje się jak na rysunku 4. Wysokoelastyczne właściwości elastomer „przenosi” na kompozyt, który w trakcie ściskania przyjmuje kształt beczki (rys. 5).



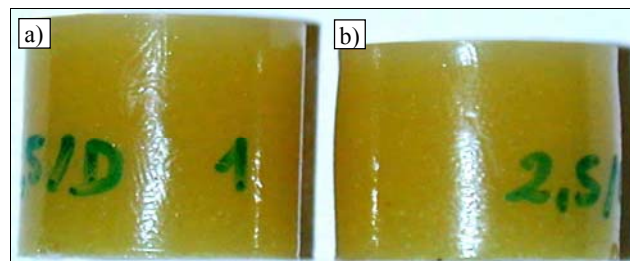
Rys. 3. Kompozyt SiO₂+elastomer, widoczny fragment oderwanego materiału, cząstki pokruszonej ceramiki z elastomerem. Zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 3. SiO₂+elastomer composite, part of material, cracked ceramic and elastomer



Rys. 4. Próba ściskania elastomeru na maszynie wytrzymałościowej

Fig. 4. Compression test of elastomer

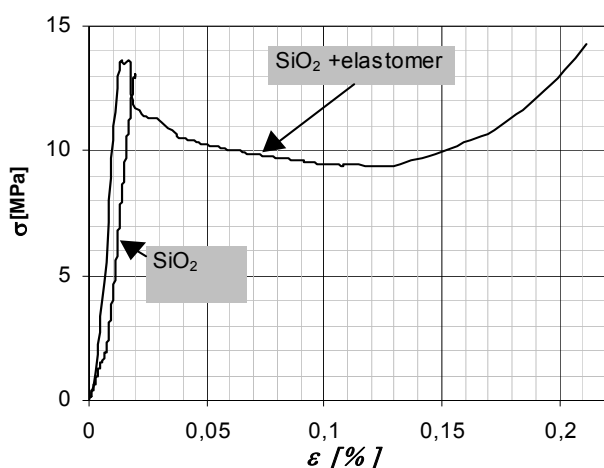


Rys. 5. Kompozyt SiO₂+elastomer: a) próbka przed ściskaniem, b) próbka po ściskaniu

Fig. 5. SiO₂+elastomer composite: a) samples before compression, b) samples after compression

W przypadku próbek ceramicznych obserwuje się, że ściskanie prowadzi do szybkiego zniszczenia materiału. Natomiast kompozyt nie ulega zniszczeniu, wytrzymuje

wyższe naprężenia oraz wykazuje inny charakter krzywej ściskania, który świadczy o przejściu przenoszenia naprężeń przez elastomer. Od momentu osiągnięcia naprężeń większych od naprężeń, przy którym ulega zniszczeniu ceramika obserwuje się spadek siły i kompozyt się odkształca. Po odciążeniu materiał ulega relaksacji naprężeń, co przejawiało się powrotem próbki do kształtu sprzed odkształcenia. Taki sposób reakcji kompozytu na obciążenie ściskające wykazywał zarówno kompozyt o osnowie SiO_2 , jak i Al_2O_3 . Przykładowy wykres ściskania próbek kompozytu i ceramiki ($\sigma - \varepsilon$) przedstawiono na rysunku 6.



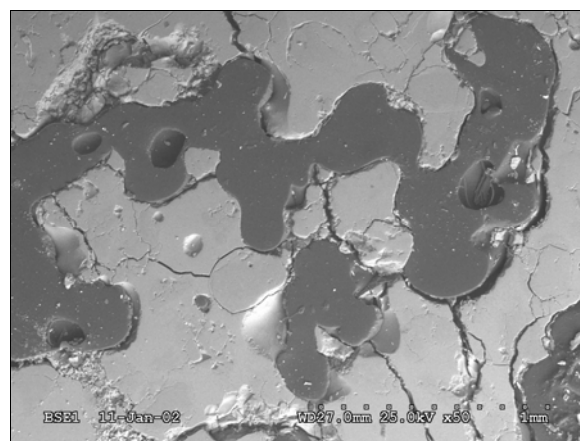
Rys. 6. Wykres ściskania ceramiki SiO_2 i kompozytu SiO_2 +elastomer
Fig. 6. Diagrams of compression of SiO_2 and SiO_2 +elastomer composites

Próby ściskania przeprowadzono na kilku próbkach zarówno ceramiki, jak i kompozytu. Wartości maksymalnych naprężeń przenoszonych przez kompozyty w porównaniu do wytrzymałości osnow ceramicznych są od niej wyższe od kilku do kilkunastu MPa. Dla poszczególnych próbek ceramiki poddanych ściskaniu stwierdzono również występowanie rozrzutów wartości maksymalnych naprężeń ściskających. Jest to związane z różnicami wytrzymałości wyjściowych kształtek ceramicznych. Wiadomo, że w przypadku próbek ceramiki porowatej z tej samej partii, o tej samej porowatości i wielkości porów mogą wystąpić różnice w ich wytrzymałości, co jest potwierdzone statystycznymi badaniami i związane z faktem, że wytrzymałość takich materiałów jest również zależna od lokalnych zmian mikrostruktury np. układu porów lub wad budowy.

Wyniki badań wskazują, że naprężenia przenoszone przez kompozyt zależą od porowatości i wielkości porów osnowy ceramicznej. W przypadku kompozytu o osnowie ceramiki korundowej występowały różnice wartości naprężeń w zależności od porowatości i wielkości porów. Największe naprężenia przenosił kompozyt powstały w wyniku infiltracji kształtki o średniej wielkości porów równej $44 \mu\text{m}$ (próbka EK150 - tab. 1). Pozostałe kompozyty, tj. o największym, jak

i o najmniejszym wymiarze porów, przenosiły niższe naprężenia. Dodatkowo kompozyt o najmniejszym wymiarze porów nie uległ infiltracji na wskroś.

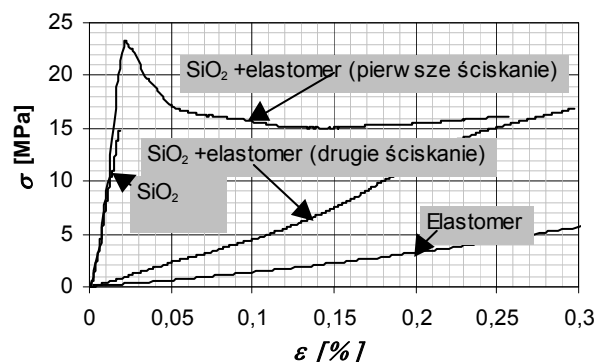
W celu sprawdzenia dalszych możliwości przenoszenia naprężeń przez kompozyt po odciążeniu poddano ponownej próbie ściskania kompozyt SiO_2 +elastomer. Ponowne ściskanie kompozyt przeprowadzono na próbce odciążonej po pierwszej próbie i po odczekaniu 1 h. Przeprowadzone obserwacje próbki po pierwszym ściskaniu ujawniły pęknięcia na powierzchniach bocznych próbki. Badania na skaningu ujawniły spękania ceramicznej osnowy (rys. 7).



Rys. 7. Pęknięcia w kompozycie po pierwszej próbie ściskania, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 7. Cracks in composite after first compression test, SEM image

Wyniki dwukrotnego ściskania w odniesieniu do charakterystyk ściskania ceramiki SiO_2 i elastomeru nitrylomocznikowouretanowego przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Wykresy $\sigma - \varepsilon$ próbek SiO_2 , SiO_2 z elastomerem i elastomeru

Fig. 8. Diagrams of $\sigma - \varepsilon$ of samples SiO_2 , SiO_2 with elastomer and elastomer

Charakter krzywej $\sigma - \varepsilon$ ponownego ściskania kompozytu różni się od wykresu uzyskanego w pierwszej próbie. Zbliżony jest on do wykresu otrzymanego dla elastomeru, chociaż wykazuje większe wartości naprężeń. Potwierdza to przenoszenie naprężeń w kompozycie przez elastomer, który jest wzmocniony ceramiką. Ma-

my więc w tym przypadku zamianę funkcji osnowy i fazy wypełniającej. Twarda i krucha ceramika w pierwszej próbie ściskania jest osnową, natomiast przy ponownym ścisnaniu elastomer przejął funkcję osnowy.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W wyniku badań stwierdzono, że proces infiltracji prowadzi do otrzymywania kompozytów ceramika-polimer o bardzo dużym stopniu wypełnienia porów przez elastomer zapewniającym mikrostrukturę z perkolacją fazy polimerowej.

Wielkość porów osnowy ceramicznej jest istotnym parametrem mającym wpływ na zdolność do infiltracji ceramiki elastomerem. Mała wielkość porów utrudnia ten proces, zwłaszcza gdy lepkość mieszaniny zaczyna wzrastać na skutek zachodzącej reakcji utwardzania elastomeru.

Połączenie dwóch materiałów o skrajnie różniących się cechach spowodowało uzyskanie kompozytów o wysokiej wytrzymałości na ściskanie i jednocześnie charakteryzujących się osiągnięciem wysokich wartości odkształceń. Badane kompozyty nie ulegają całkowitemu zniszczeniu podczas ściskania nawet wówczas, gdy pod wpływem obciążeń ściskających pęka ceramiczny szkielec. Po przekroczeniu wytrzymałości ceramicznej osnowy naprężenia ściskające przenoszone są przez elastomer ulegający odkształceniom wysokoelastycznym. Przy cyklicznej pracy kompozytu pod obciążeniem funkcje osnowy przejmuje elastomer, a ceramika staje się fazą wzmacniającą.

LITERATURA

- [1] Śleziona J., Podstawy technologii kompozytów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998, 28.
- [2] Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S., Kompozyty, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2000, 96.
- [3] Leda H., Kompozyty polimerowe z włóknami ciągłymi, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2000, 19.
- [4] Konopka K., Boczkowska A., Batorski K., Kurzydłowski K., Szafran M., Propagacja pęknięcia w kompozycie o osnowie ceramiki porowatej SiO₂ infiltrowanej elastomerem, Kompozyty 2002, 3, 108.
- [5] Patent 139 841 (1986).
- [6] Patent 148 671 (1986).
- [7] Patent 150 154 (1986).
- [8] Prospekt Dow Chemical Co.: Urethane isocyanates.
- [9] Jaroszyńska D., Gaczyński R., Felczak B., Metody badań własności fizycznych gumy, WNT, Warszawa 1978, 134.
- [10] Gruin I., Ryszkowska J., Boczkowska A., Markiewicz B., Zależność właściwości makroskopowych od budowy lanych elastomerów nitrylowomocznikouretanowych, Polimery 1994, 39, 226.
- [11] Lubas W., Gruin I., Produkcja części maszyn z lanych elastomerów uretanowych, Polimery 1987, 32, 484.
- [12] Szafran M., Boczkowska A., Konopka K., Kurzydłowski K., Rokicki G., Batorski K., Kompozyt ceramiczno-polimerowy i sposób wytwarzania kompozytu ceramiczno-polimerowego, zgłoszenie patentowe nr P.353130, 2002.

Recenzent
Izabela Hyla