

Katarzyna Konopka¹, Anna Boczkowska², Krzysztof Batorski³, Krzysztof Kurzydłowski⁴

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

Mikołaj Szafran⁵

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

PROPAGACJA PĘKNIĘCIA W KOMPOZYCIE O OSNOWIE CERAMIKI POROWATEJ SiO₂ INFILTROWANEJ ELASTOMEREM

W pracy badano kompozyt ceramika-polimer uzyskany metodą infiltracji porowatej ceramiki SiO₂ elastomerem nitrylo-mocznikowouretanowym. Celem pracy było określenie możliwości zwiększenia odporności na kruche pękanie ceramiki SiO₂ poprzez wpływ polimeru na propagację pęknięć. Uzyskane wyniki ujawniły, że poprzez odpowiednio prowadzony proces infiltracji można otrzymać kompozyt ceramika-polimer o bardzo dużym stopniu wypełnienia porów przez polimer. Propagacja pęknięć w materiale jest w rezultacie spowolniona ze względu na odchylenie i hamowanie czoła pęknięcia przez obszary elastomeru. Prowadzi to do zwiększenia naprężeń przenoszonych przez kompozyt w porównaniu do osnowy ceramicznej. Dodatkowo wpływa na to efekt relaksacji naprężeń w elastomerze. Przedstawione wyniki badań mają charakter wstępny i poznawczy, dalsze badania są kontynuowane.

CRACK PROPAGATION IN COMPOSITE OBTAINED VIA INFILTRATION OF POROUS CERAMIC SiO₂ BY ELASTOMER

The advanced composites with ceramic matrix have potential for application in a variety of high-temperature applications as for energy technology or auto mobile industry. However, the applications of these materials is restricted due to their poor thermal shock and low fracture toughness. One method to overcome these negative aspects of ceramic materials is to incorporate a ductile metallic or polymer phase, which leads to increased toughness. The increase of the fracture toughness results from the interaction between the fracture front and introduced phase. Own works of authors also concern the methods of increase fracture toughness of ceramic-metal and ceramic-polymer composites. In this paper, preliminary studies of ceramics-polymer composites are presented. Composites were obtained via infiltration of porous SiO₂ by urea-urethane elastomer. This method cause on a great area the contact between partners and interpenetrating microstructure is formed. Crack propagation in such composites, and their effect on the fracture toughness are reported. Results suggest that cracks are deflected and stopped by elastomer partly due to stress relaxations in elastomer. All these processes influence the fracture toughness of composite.

WPROWADZENIE

Poszukiwania nowych materiałów zarówno konstrukcyjnych, jak i funkcjonalnych idą w kierunku łączenia ze sobą materiałów różniących się zarówno właściwościami mechanicznymi, fizycznymi, jak i chemicznymi. Powstałe w ten sposób kompozyty posiadają właściwości nieosiągalne przez pojedyncze materiały. Dla przykładu, połączenie kruchego tworzywa ceramicznego z polimerem, a w szczególności elastomerem, rokuje możliwość uzyskania kompozytu, który będzie wykazywał dużą podatność do odkształceń pomimo kruchej osnowy ceramicznej. Jest to możliwe dzięki plastycznym cząstkom, które rozmieszczone w kruchej osnowie powodują wygaszanie energii pęknięcia, na drodze relaksacji naprężeń, oraz hamowania i odchylenia drogi pęknięcia lub procesu mostkowania pęknięcia. W wyniku tych procesów wzrasta odporność ceramiki na kruche pękanie [1, 2].

Badania własne autorów również wykazują silny wpływ elastomerów oraz metali na proces propagacji pęknięcia w ceramikach [3, 4]. W prezentowanej pracy są przedstawione wstępne wyniki badań nad kompozytami ceramika-polimer. Badania miały charakter poznawczy. Obejmowały opis mikrostruktury kompozytu o porowatej osnowie ceramicznej z rozmieszczonym w porach elastomerem oraz opis propagacji pęknięcia w takich kompozytach.

Jako osnowę wybrano porowatą ceramikę SiO₂, do wypełnienia porów zastosowano segmentowy elastomer nitrylomocznikowouretanowy (PNMU) o liniowej budowie, należący do grupy elastomerów o handlowej nazwie Epunity® [5-7].

¹ dr inż., ² dr inż., ³ dyplomant, ⁴ prof. dr hab., ⁵ dr hab. inż.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie ceramicznego tworzywa porowatego

Jako materiał ziarnisty zastosowano piasek kwarcowy o zawartości 99,20% wag. SiO₂, o wielkości ziarna 100÷300 μm. Jako spoiwo wysokotemperaturowe zastosowano szkło sodowo-wapniowe modyfikowane kriolitem. Ceramiczne tworzywo porowate projektowano w taki sposób, aby objętość spoiwa stanowiła 10% obj. w objętości kształtki. Porowate kształtki otrzymywano w ten sposób, że do odważonej porcji materiału ziarnistego dodawano odpowiednią ilość spoiwa wysokotemperaturowego i dokładnie mieszano. Do mieszaniny materiału ziarnistego ze spoiwem wysokotemperaturowym dodawano następnie 5% wag. 40% roztworu dekstryny w wodzie. Mieszaninę ujednorodniano przez trzykrotne przetarcie przez sito o wielkości oczka 1 mm i prasowano kształtki o średnicy i wysokości równej 20 mm pod ciśnieniem 10 MPa. Kształtki suszono w temperaturze 105°C/24 h, a następnie wypalano w 950°C/2 h przy szybkości wzrostu temperatury 3°C/min. Po wypaleniu oznaczono ich gęstość pozorną, porowatość otwartą (z pomiarów nasiąkliwości wodnej), maksymalną i średnią wielkość porów (metodą pęcherzykową) oraz wytrzymałość na ściskanie. Otrzymano ceramiczne tworzywo porowate o gęstości pozornej 1,41 g/cm³, porowatości otwartej 43,8%, maksymalnej średnicy porów 180 μm, średniej średnicy porów 105 μm oraz średniej wytrzymałości na ściskanie równej 15 MPa.

Charakterystyka wybranego elastomeru

Do infiltracji ceramiki SiO₂ stosowano segmentowy elastomer nitrylomocznikowouretanowy (PNMU) o liniowej budowie. Makrocząsteczki takiego elastomeru są zbudowane z segmentów giętkich i sztywnych, złożonych z merów giętkich (G) i sztywnych (S). Mery giętkie otrzymano w wyniku addycji oligoestrodiołu z diizocyjanianem. Mery sztywne powstały w wyniku reakcji grup aminowych -NH₂ dicyjandiamidu (DCDA) z grupami izocyjanianowymi -NCO, zawartymi w pozostałych substratach stosowanych do otrzymywania odlewanych elastomerów segmentowych [8, 9]. Zastosowanie DCDA jako środka wydłużającego powoduje powstanie w każdym merze sztywnym silnie polarnych grup mocznikowych rozdzielonych tylko jednym atomem węgla i podstawnika w postaci silnie polarnej grupy imidonitrylowej. Te cechy budowy makrocząsteczek stosowanych elastomerów powodują, że są to polimery samogasnące, a ich indeks tlenowy osiąga wartość 36. Odznaczają się też małą chłonnością wody i dużą odpornością hydrolityczną, nawet gdy substratem do ich otrzymywania jest wrażliwy na hydrolizę oligoestrodioł. Dzięki temu elementy wykonane z takich elastomerów mogą długotrwale pracować w środowisku

wodnym o pH w granicach 3÷11. Epunity charakteryzują się również dużą odpornością na ścieranie, a zwłaszcza na hydrościeranie. Dotychczasowe przemysłowe zastosowania Epunitów dotyczą przede wszystkim szerokiego asortymentu części, zwłaszcza pracujących w warunkach przeróbki surowców mineralnych [10].

Do infiltracji ceramiki wybrano PNMU o stosunku molowym segmentów S/G wynoszącym 1,5 mol/mol, ponieważ charakteryzuje się on małą lepkością mieszaniny odlewniczej, co ułatwiło proces infiltracji. Przy takim stosunku molowym substratów sekwencja merów giętkich i sztywnych w powstałym polimerze kształtuje się następująco: $\{[(G)(S)_2]_3[(G)(S)]_2\}_n$ [8]. Taki elastomer PNMU charakteryzuje się gęstością na poziomie 1,26 g/cm³, współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej $2,1 \cdot 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$, twardością 90°ShA, odpornością 35% oraz zużyciem ściernym ok. 65 mm³ (oznaczonym metodą Schoppera-Schlobacha [11]) [8]. Temperatura użytkowania PNMU o stosunku S/G równym 1,5 mol/mol nie przekracza 200°C. Dotychczas nie badano wytrzymałości na ściskanie takich elastomerów.

PNMU znajdują się w stanie wysoko elastycznym, co oznacza, że energia drgań cieplnych przewyższa barierę energetyczną obrotów wokół wiązań i na skutek tego nawet pod niewielkim obciążeniem przejawiają przede wszystkim znaczne odkształcenia elastyczne, łatwo i szybko odwracalne po zdjęciu obciążenia. Odkształcenia sprężyste oraz plastyczne są niewielkie. Stan wysoko elastyczny charakteryzuje wyłącznie materiały wielcząasteczkowe. Podczas odkształcania elastomeru objętość i energia wewnętrzna układu nie ulega zmianie, zaś jego entropia maleje.

Metoda otrzymania kompozytu

Substratami do otrzymywania elastomeru PNMU były:

- oligo(adypinian etylenu) (OAE) o nazwie handlowej Desmophen 2000, o średnim ciężarze cząsteczkowym $M_n = 2040$, firmy Bayer,
- diizocyjanian 4,4' difenylometanu (MDI) o nazwie handlowej Isonate M 125, firmy Dow Chemical & Co. (Inc.) [12],
- dicyjandiamid (DCDA) cz.d.a. produkcji POCH w Gliwicach, stosowany w postaci koncentratu w OAE o nazwie handlowej Cigmat.

Wykonano syntezę PNMU o stosunku molowym MDI/OAE równym 2,5, co odpowiada stosunkowi S/G wynoszącemu 1,5 mol/mol. Syntezę prowadzono metodą jednoetapową, w reaktorze próżniowym zaopatrzonym 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. W tym celu próbkę w postaci walca umieszczano w polipropylenowej rurce, w temp. $120 \pm 5^\circ\text{C}$. Wylewano otrzymaną mieszaninę do rurki i jej koniec zamykano korkiem. Następnie rurkę obracano, ustawiając swobodnym końcem ku górze. Działając ciśnieniem około $2\div 5$ hPa usuwano powietrze z porów próbki, zaś w to miejsce wpływała mieszanka. Proces kontynuowano do chwili pojawienia się mieszanki po drugiej stronie próbki. Utwardzanie polimeru prowadzono w temperaturze $120 \pm 5^\circ\text{C}$ w ciągu 16 h. Po utwardzeniu próbki sezonowano w temperaturze otoczenia co najmniej 1 miesiąc.

Metodyka badań

Próbki do badań miały kształt walca. Wymiary próbek użytych do badań przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Wymiary badanych próbek
TABLE 1. Dimensions of samples

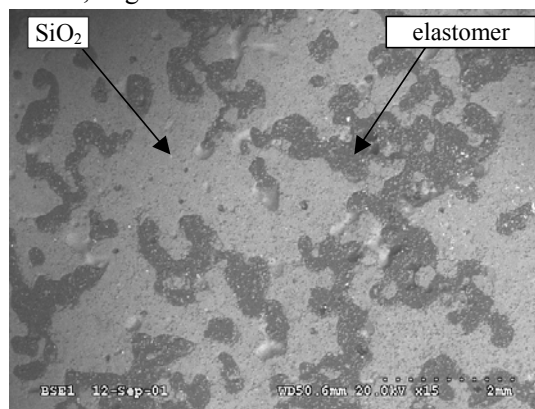
Próbka	Średnica d, mm	Wysokość h, mm
SiO ₂ z elastomerem	20,6	22,5
SiO ₂	20,1	20,6

Próbki SiO₂ oraz SiO₂ z elastomerem były wyszlifowane, a następnie wykonano na nich odciski metodą Vickersa przy obciążeniu 2,5 kG dla kompozytu oraz 0,5 kG dla SiO₂. Próbki poddano próbie ściskania z prędkością 1 mm/min, którą przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron. Obserwacje mikrostruktury i propagacji pęknięć przeprowadzono na mikroskopie skaningowym Hitachi S3500N.

WYNIKI I DISKUSJA WYNIKÓW

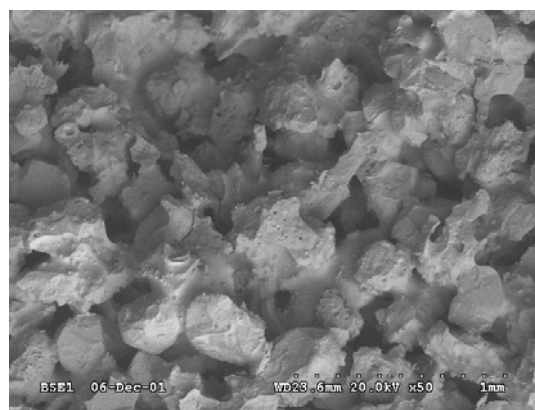
Obserwacje mikrostruktury kompozytu ujawniły obszary elastomeru na tle osnowy ceramicznej (rys. 1). Zastosowana metoda infiltracji doprowadziła do wypełnienia elastomerem porów w całej objętości spieku. Wprowadzony elastomer dokładnie zapełnił pory, odwzorowując ich kształty. Kształt porów pokazuje zdjęcie przełomu spieku przed infiltracją elastomerem (rys. 2). O dobrym wypełnieniu porów polimerem świadczy wynik pomiaru porowatości kompozytu. Przeprowadzone pomiary wykonano zgodnie z normą PN-76/E-06307 Elektroizolacyjne materiały ceramiczne. Pomiar wagi próbki na sucho i po nasączeniu wodą wykazał, że materiał wchłonął 0,0388 g cieczy. Wyznaczona porowatość otwarta kompozytu wyniosła 1,16%. Ilość zapełnionych porów może być nawet większa, ponieważ wzrost masy próbki po gotowaniu w wodzie

destylowanej mógł być spowodowany wchłonięciem pewnej ilości wody przez elastomer. Gęstość kompozytu wyniosła $1,81 \text{ g/cm}^3$.



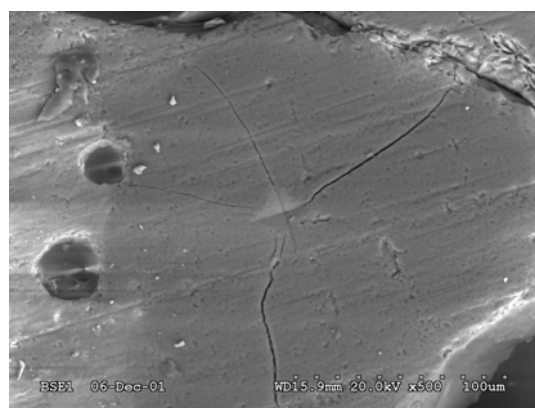
Rys. 1. Kompozyt SiO₂-elastomer, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 1. The SiO₂-elastomer composite, SEM image



Rys. 2. Przełom spieku SiO₂, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 2. Fracture surface of SiO₂ sintered, SEM image

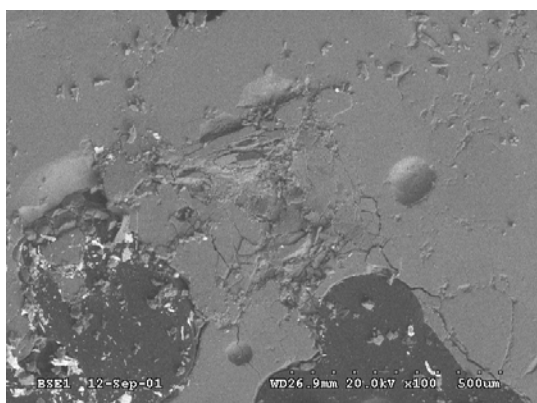


Rys. 3. Pęknięcie rozchodzące się od naroża odcisku węgelnika w osnowie SiO₂, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 3. Crack propagation from the vickers indenter corners, SEM image

Dobre wypełnienie porów polimerem rokuje możliwość uzyskania kompozytu o strukturze kruchej fazy (ceramiki) z fazą o właściwościach gumopodobnych (polimer). Takie połączenie faz może mieć szczególne

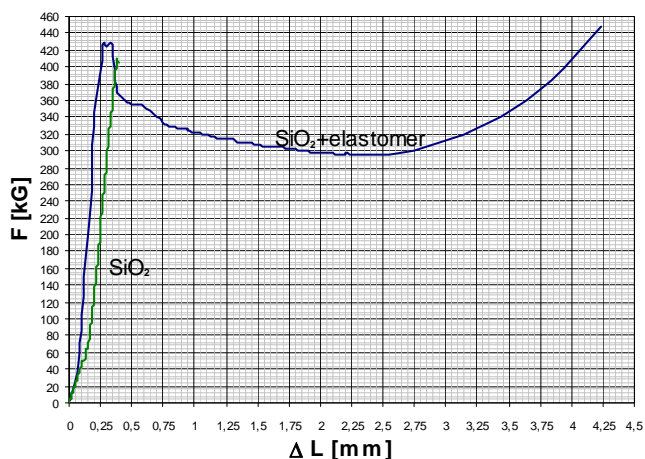
znaczenie dla propagacji pęknięć. W celu opisanie propagacji pęknięć w tych kompozytach przeprowadzono obserwacje na skaningowym mikroskopie elektronowym drogi pęknięcia zainicjowanej wgłębniakiem twardościomierza. Obserwacje te wykazały, że pęknięcie rozchodzi się w osnowie SiO₂ typowo, tak jak w kruchych materiałach (rys. 3). Natomiast pęknięcie zainicjowane w pobliżu obszaru elastomeru powoduje skruszenie ceramiki. Po dojściu do elastomeru pęknięcie ulega zahamowaniu lub odchyleniu (rys. 4).



Rys. 4. Propagacja pęknięcia w obszarze rozdziału osnowy ceramicznej z elastomerem, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 4. Crack propagation near the interface SiO₂-elastomer, SEM image

Zachowanie kompozytu pod obciążeniem prześledzone w próbie ściskania pokazano na rysunku 5.

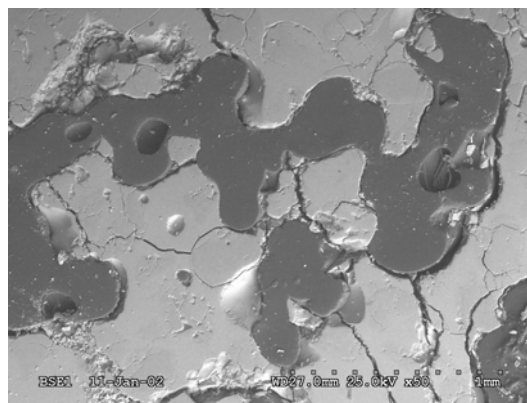


Rys. 5. Wykres ściskania próbek SiO₂ i SiO₂ z elastomerem

Fig. 5. Diagram of compression of samples SiO₂ and SiO₂ with elastomer

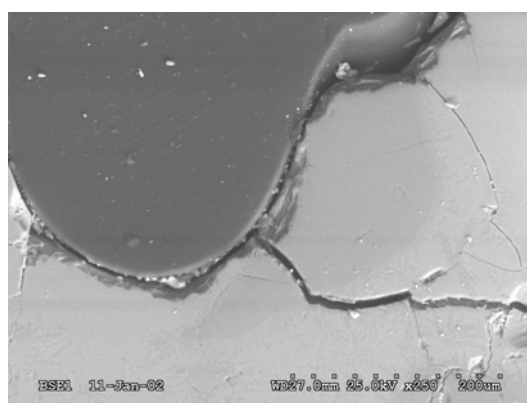
W próbie ściskania przy naprężeniu 25 MPa dochodzi do pęknięcia ceramiki, następnie naprężenia są przenoszone przez elastomer, który ulega wyboczeniu. Po odciążeniu próbka wraca do stanu wyjściowego wskutek cofania się odkształceń wysoko elastycznych. Pomiary wymiarów próbki tuż po zakończonej próbie ściskania i po dwóch dniach od próby potwierdziły

zachodzenie relaksacji naprężeń w elastomerze. Obserwacje na skaningowym mikroskopie elektronowym pozwoliły określić sposób pęknięcia kompozytu w wyniku ściskania. Na rysunku 6 widoczne są pęknięcia w ceramice, tworzą one przestrzenną siatkę, która omija miejsca wypełnione elastomerem. Pęknięcia zatrzymują się lub zmieniają kierunek przed granicą elastomer-ceramika (rys. 7).



Rys. 6. Pęknięcia w kompozycie po próbie ściskania, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 6. Cracks in composite after compression, SEM image



Rys. 7. Rozchodzenie się pęknięć wokół obszaru elastomeru, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 7. Cracks propagation around the area of elastomer, SEM image

Pęknięcia mogą również ulegać „wygaszeniu” na elastomerze wskutek relaksacji naprężeń. Działające na elastomer naprężenie wywołuje zmianę konformacji makrocząstek, która umożliwia odkształcenie będące sumą odkształcenia sprężystego oraz narastających w czasie odkształceń wysoko elastycznych i plastycznych. Ponieważ odkształcenia wysoko elastyczne i plastyczne rosną, zatem sprężyste maleją w czasie, co powoduje zmniejszenie działających naprężeń.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania ujawniły, że infiltracja polimerem ceramiki porowatej SiO₂ pozwala otrzymać

kompozyt ceramika-polimer z bardzo dobrym wypełnieniem porów. W uzyskanym w niniejszej pracy kompozycie zmiana odporności na pękanie zachodzi poprzez hamowanie lub odchylenie pęknięcia w sąsiedztwie elastomeru. Dodatkowym czynnikiem mającym wpływ na propagację pęknięcia jest relaksacja naprężeń w elastomerze. Efektem tego jest możliwość przenoszenia większych naprężeń przez kompozyt w porównaniu do osnowy ceramicznej.

LITERATURA

- [1] Sun X., Yeomans J.A., Microstructure and fracture toughness of nickel particle toughened alumina matrix composites, *J. Mater. Sci.* 1996, 31, 875-880.
- [2] Sbaizero O., Pezzotti G., Influence of metal particles on toughness of Al_2O_3/Mo composite, *Acta Mater.* 2000, 48, 985-992.
- [3] Szafran M., Konopka K., Rokicki G., Kurzydłowski K.J., Kompozyty na bazie porowatej ceramiki infiltrowanej metalami i polimerami, artykuł zgłoszony na konferencje KOMPOZYTY 2002.
- [4] Konopka K., Oziębło A., Microstructure and the fracture toughness of Al_2O_3-Fe composites, *Materials Characterization* 2001, 46, 125.
- [5] Patent 139 841 (1986).
- [6] Patent 148 671 (1986).
- [7] Patent 150 154 (1986).
- [8] Gruin I., Ryszkowska J., Boczkowska A., Markiewicz B., Zależność właściwości makroskopowych od budowy lanych elastomerów nitrylowomocznikowouretanowych, *Polimery* 1994, 39, 226.
- [9] Gruin I., Boczkowska A., Ryszkowska J., Elastomery nitrylowomocznikowouretanowe o budowie zmodyfikowanej pochodną amidową, *Polimery* 1996, 41, 350.
- [10] Lubas W., Gruin I., Produkcja części maszyn z lanych elastomerów uretanowych, *Polimery* 1987, 32, 484.
- [11] Jaroszyńska D., Gaczyński R., Felczak B., *Metody badań własności fizycznych gumy*, WNT, Warszawa 1978, 134.
- [12] Prospekt Dow Chemical Co.: Urethane isocyanates.

Recenzent
Roman Pampuch