https://doi.org/10.62753/ctp.2002.28.4.4

Teresa Gumuła[1], Stanisław Błażewicz[2]
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kei Enomoto
Tohoku University, Department of Materials Science and Engineering, Japan

BADANIA NAD ŻYWICAMI POLISILOKSANOWYMI JAKO OSNOWAMI KOMPOZYTÓW CERAMICZNYCH

Przeprowadzono badania dotyczące możliwości wykorzystania żywic siloksanowych (zawierających w strukturze krzem) jako substratów do wytwarzania kompozytów z włóknami węglowymi. Przeprowadzono badania strat masy podczas obróbki cieplej żywic oraz kompozytów o osnowach otrzymanych na bazie tych żywic. Kompozyty otrzymywano metodą ciekłej impregnacji. W badaniach wykorzystano dwa rodzaje żywic poli[metylo(fenylosiloksanowych)] o oznaczeniach handlowych L 901 i L 150X produkcji czeskiej (Lučební závody, Kolin, Republika Czeska). Otrzymane kompozyty poddano badaniom odporności na utlenianie. Kompozyty o osnowie otrzymanej na bazie żywicy L 901 mają mniejsze straty masy podczas obróbki cieplej w porównaniu do kompozytów o osnowie otrzymanej na bazie żywicy L 150X. Podobnie jest z odpornością na utlenianie. Największą odpornością na utlenianie charakteryzują się następujące kompozyty: włókna węglowe T 300 z preparacją-żywica zwęglane w 1500°C oraz włókna SiC-żywica zwęglane w 900°C.

STUDY ON POLYSILOXANE RESINS AS MATRIX PRECURSORS FOR CERAMIC COMPOSITES

One of the most advanced and promising engineering materials is the carbon fibres-reinforced carbon matrix composite, often termed as carbon-carbon composite. Their desirable properties including high-tensile modulus and tensile strength that are retained to temperatures in excess of 2000°C, resistance to creep, and relatively large fracture toughness values. Furthermore, carbon-carbon composites have low coefficients of thermal expansion and relatively high thermal conductivities; these characteristics, coupled with high strengths, give rise to a relatively low susceptibility to thermal shock. Their major drawback is a propensity to high-temperature oxidation. This occurs at temperatures above 500°C. Much effort is done in order to protect carbon-carbon composite against air-oxidation and to enable their use for high temperature application. Several methods have been developed to improve oxidation resistance. Ceramic matrix composites reinforced with carbon fibres are potential candidates for applications requiring high strength and modulus at elevated temperatures.

Subject of this work is usability of [methyl(phenyl)siloxane] resins as matrix fibre-reinforced composites. The used resins were compared from point of view of mass losses after heat treatment and of oxidation resistance in air at 600°C. The investigations were realized in the following stages:

1. Investigation of two types of [methyl(phenyl)siloxane] resins (designations: L 150X and L 901) as matrix precursors.
2. Preparation of composite samples with various types of fibres.
3. Investigation of composites.

In this study [methyl(phenyl)siloxane]-based resins, type L 150X and L 901, produced by Lučební závody, Kolin (Czech Republic) and various types of fibres (carbon fibres T 300 (Torayca) without sizing, carbon fibres T 300 (Torayca) with sizing, SiC fibres NICALON) were used. Resins were used as the substrates for receiving matrices of composites. The resins varied in chemical structure, physical properties and type of solvent. The unidirectional composite samples (1D) were manufactured by wet-winding (prepreg) technique. Method of preparation is shown in Figure 1. The oxidation resistance for all samples was determined by mass losses measurement after heating in air atmosphere at 600°C for 2 hours.

Mass losses after heat treatment for resin L 901 were 15,7% (Fig. 2). This result indicates that composite with L901 resin as a matrix precursor should have lower porosity in comparison to composite with matrix received by heat treatment of L 150X resin (50.2%). Hence, the L 901 resin heat treated at 900°C has lower mass losses after oxidation then L 150X resin (after heat treatment at the same conditions) (Fig. 2).

Carbon fibres T 300 surface treated (with sizing)/resin composite after heat treatment at 900°C (Fig. 4) has distinctly lower oxidation resistance in comparison to the same composite after heat treatment at 1500°C (Fig. 5). It can be explained by SiC forming in the matrix after additional treatment at 1500°C, which inhibits the oxidation process.

As it indicates from Figures 3 and 4 carbon fibres T 300 reinforced with resin matrix and subject to heat treatment at 900°C have relative low oxidation resistance. SiC fibres/resin composite (Fig. 6) has comparable oxidation resistance to the carbon fibres with sizing/resin composite after heat treatment at 1500°C (Fig. 5). Composites with L 901 resin-based matrix have lower mass losses after heat treatment in comparison to composites with L 150X resin-based matrix. Such a low value of mass losses can be useful for receiving the composites, which should have higher density, lower porosity and probable should have better mechanical properties. The highest oxidation resistance have carbon fibres T 300 with surface sizing/resin composite after heat treatment at 1500°C and SiC fibres/resin composite heat treated at 900°C.

WPROWADZENIE

Rozwój współczesnych technologii materiałowych wymaga stosowania materiałów odpornych na działanie wysokich temperatur. Do pracy w takich warunkach nadaje się stosunkowo niewiele materiałów. Kompozyty węgiel-węgiel charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami wysokotemperaturowymi, m. in. wysoką wytrzymałością, niezmieniającą się nawet powyżej

[1] mgr inż., [2] prof. dr hab. inż.

2000°C, atrakcyjnymi właściwościami elektrycznymi. Można ich używać do tworzenia tzw. konstrukcji materiałów wielofunkcyjnych. Takie funkcje w przypadku kompozytów węgiel-węgiel wynikają z możliwości wykorzystania również innych cech fizycznych i chemicznych tych materiałów, jak np.: właściwości mechaniczne, cieplne, odporność na agresywne środowisko w warunkach nieutleniających, odporność na promieniowanie neutronowe.

Większość zastosowań wymaga jednak pracy przez długie okresy w warunkach utleniających, dlatego do osiągnięcia pełnego potencjału tych materiałów konieczna jest ochrona tych materiałów przed utlenianiem. W celu poprawy odporności na utlenianie proponowane są różne rozwiązania technologiczne, polegające na modyfikacji składników kompozytu węglowego niektórymi związkami ceramicznymi [1-6].

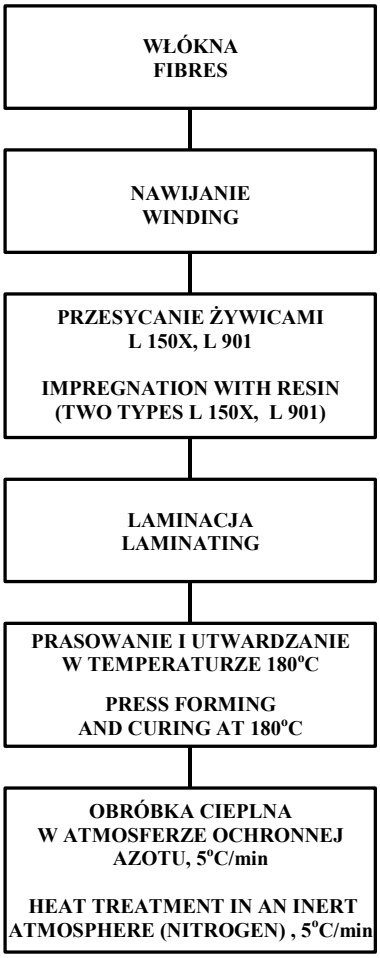
Inną drogą do poprawy odporności włókien węglowych na utlenianie jest zastosowanie jako prekursora osnowy kompozytu żywic krzemoorganicznych. Poprzez kontrolowaną obróbkę cieplną żywic poli[metylo (fenylosiloksanowych)], w obecności gazu obojętnego, można z nich otrzymać różne struktury, w zależności od rodzaju użytego prekursora, warunków obróbki cieplnej (temperatury i szybkości ogrzewania) i innych czynników. Po obróbce cieplnej usieciowanej żywicy w temperaturach 400÷1000°C stwierdzono obecność następujących związków: SiO_4, $SiCO_3$, SiC_2O_3, SiC_3O, SiC_4 (w różnych stosunkach ilościowych, w zależności od warunków obróbki cieplnej), a powyżej temperatury 1200°C powstaje β-SiC [7]. Kompozyty o osnowach otrzymanych z tych żywic są odporniejsze na utlenianie od kompozytów o osnowach węglowych [8].

Celem niniejszej pracy była ocena przydatności dwóch rodzajów żywic polisiloksanowych jako prekursorów matrycy kompozytowej zbrojonej włóknami. Przydatność tych żywic określano na podstawie badań strat masy podczas obróbki cieplnej oraz oceny odporności na utlenianie po procesie obróbki cieplnej. Cel realizowany był poprzez następujące etapy:

1. Badanie dwóch rodzajów żywic polisiloksanowych o oznaczeniach L 901 i L 150X jako prekursorów osnów kompozytów.
2. Otrzymywanie próbek kompozytowych z różnymi rodzajami włókien.
3. Badanie kompozytów.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Do przeprowadzenia zaplanowanych badań wykorzystano żywice poli[metylo(fenylosiloksanowe)] L 150X i L 901 produkcji czeskiej (Lučební závody, Kolin, Republika Czeska) oraz włókna: węglowe T 300 (Torayca) bez preparacji, węglowe T 300 (Torayca) z preparacją, włókna SiC NICALON. Żywice stanowiły substraty do wytworzenia osnów kompozytów. Kompozyty o jednokierunkowym wzmocnieniu (1D) otrzymywano metodą ciekłej impregnacji. Na rysunku 1 przedstawiono schemat operacji technologicznych prowadzących do wytworzenia kompozytów.

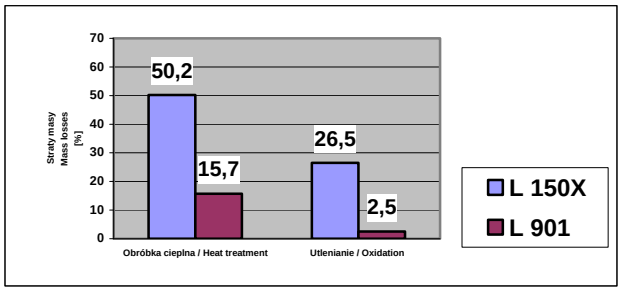


Rys. 1. Schemat blokowy otrzymywania kompozytów 1D
Fig. 1. Scheme of preparation of 1D composites

Odporność na utlenianie określano na podstawie strat masy próbek utlenianych w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C przez 2 godziny.

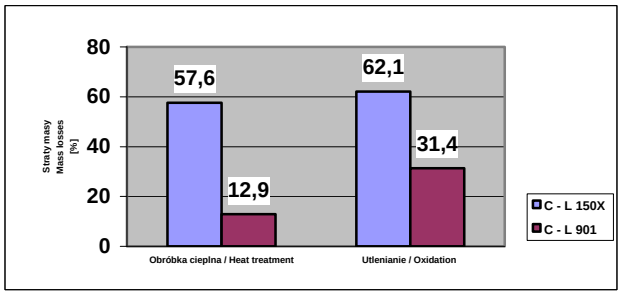
WYNIKI

1. Badania żywic
   Wyniki badań strat masy po obróbce cieplnej próbek do temperatury 900°C oraz strat masy po utlenianiu przedstawia rysunek 2.
2. Badania kompozytów włókna węglowe-żywica
   Wyniki badań strat masy po obróbce cieplnej oraz strat masy po utlenianiu przedstawiają rysunki 3-5.
3. Badania kompozytów włókna SiC-żywica
   Wyniki badań strat masy po obróbce cieplnej oraz strat masy po utlenianiu przedstawia rysunek 6.



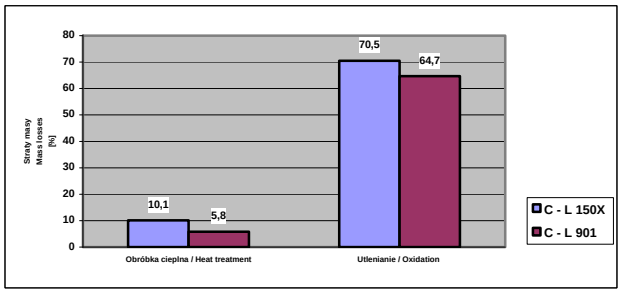
Rys. 2. Badania żywic L 150X i L 901; obróbka cieplna 900°C; utlenianie 600°C, 2 h

Fig. 2. Resins L 150X and L 901, heat treatment at 900°C; oxidation at 600°C, 2 h



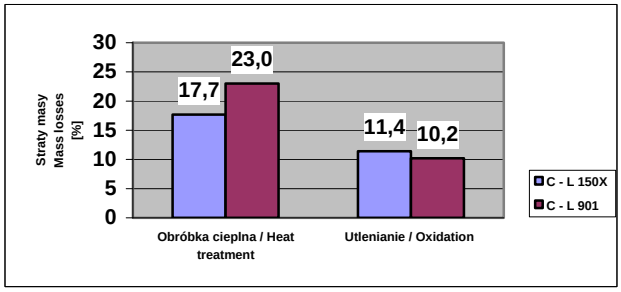
Rys. 3. Badania kompozytów włókna węglowe bez preparacji-żywica (żywice L 150X i L 901); obróbka cieplna 900°C; utlenianie 600°C, 2 h

Fig. 3. Carbon fibres without sizing-resin (L 150X and L 901) composites; heat treatment at 900°C; oxidation at 600°C, 2 h



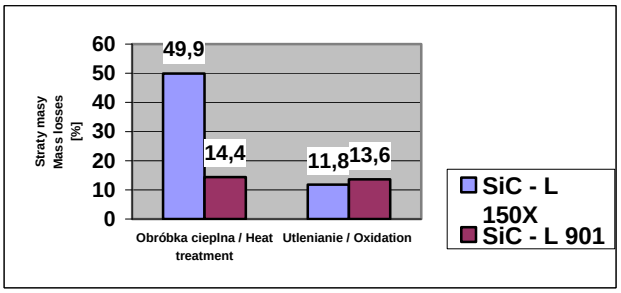
Rys. 4. Badania kompozytów włókna węglowe z preparacją-żywica (żywice L 150X i L 901); obróbka cieplna 900°C; utlenianie 600°C, 2 h

Fig. 4. Carbon fibres with sizing-resin (L 150X and L 901) composites; heat treatment at 900°C; oxidation at 600°C, 2 h



Rys. 5. Badania kompozytów włókna węglowe bez preparacji-żywica (żywice L 150X i L 901); obróbka cieplna 1500°C; utlenianie 600°C, 2 h

Fig. 5. Carbon fibres without sizing-resin (L 150X and L 901) composites; heat treatment at 1500°C; oxidation at 600°C, 2 h



Rys. 6. Badania kompozytów włókna SiC-żywica (żywice L 150X i L 901), obróbka cieplna 900°C; utlenianie 600°C, 2 h

Fig. 6. SiC fibres-resin (L 150X and L 901) composites; heat treatment at 900°C; oxidation at 600°C, 2 h

DYSKUSJA WYNIKÓW

Straty masy podczas obróbki cieplnej żywicy L 901 wynoszą zaledwie 15,7% (rys. 2). Taki wynik sugeruje, że kompozyt otrzymany na bazie tej żywicy powinien mieć mniejszą porowatość, a co za tym idzie, lepsze parametry mechaniczne w porównaniu do kompozytów o osnowach otrzymanych na bazie L 150X. Żywica L 901 po obróbce cieplnej w 900°C ma lepszą odporność na utlenianie od żywicy L 150X (50,2%) (rys. 2).

Różnice w wynikach strat masy podczas obróbki cieplnej pomiędzy kompozytami włókna węglowe bez preparacji-żywica (rys. 3) i włókna węglowe z preparacją-żywica (rys. 4) mogą wynikać z reakcji zachodzących na granicy włókno-osnowa, powstawania lotnych produktów. Warstwa preparacji może ograniczać reakcje na granicy włókno-osnowa. Dlatego kompozyt z włóknami bez preparacji ma większe straty masy.

Kompozyty włókna węglowe T 300 z preparacją-żywica zwęglane w 900°C (rys. 4) mają dużo niższą odporność na utlenianie w porównaniu do tych samych kompozytów zwęglanych w 1500°C (rys. 5). Świadczyć to może o pojawieniu się SiC w osnowie, który to jest inhibitorem utleniania.

Kompozyty włókna węglowe T 300 z preparacją--żywica (rys. 4) i kompozyty włókna węglowe T 300 bez preparacji-żywica zwęglane w 900°C (rys. 3) mają niską odporność na utlenianie.

Kompozyty włókna SiC-żywica (rys. 6) mają porównywalną odporność na utlenianie do kompozytów włókna węglowe T 300 z preparacją-żywica zwęglanych w 1500°C (rys. 5).

WNIOSKI

Kompozyty o osnowie otrzymanej na bazie żywicy L 901 mają mniejsze straty masy podczas obróbki cieplnej w porównaniu do kompozytów o osnowie otrzymanej na bazie żywicy L 150X. Tak niska wartość strat masy pozwoli na otrzymywanie kompozytów

o większej gęstości, mniejszej porowatości, a co za tym idzie, o lepszych parametrach mechanicznych.

Największą odporność na utlenianie posiadają kompozyty włókna węglowe T 300 z preparacją-żywica po obróbce cieplnej w 1500^{o}C oraz włókna SiC-żywica po obróbce cieplnej w 900^{o}C.

Przedstawione w niniejszej pracy badania zostały częściowo sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu zamawianego PBZ/KBN/13/T-08/99.

LITERATURA

[1] Yasuda E., Kimura S., Trans. JSCM 1980, 6, 1, 14.
[2] Fischbach D.B., Utegrove D.R., Proc. 3th Biennial Conf. on Carbon 1977.
[3] Sprawozdanie z pracy badawczej pt. Badania nad modyfikacją kompozytów węgiel - węgiel do zastosowań wysokotemperaturowych, KBN, 1998.
[4] Stinton D., Caputo A., Lowden R., Synthesis of fiber-reinforced SiC composites by Chemical Vapor Infiltration, Am. Ceram. Soc. Bull. 1986, 65, 347-350.
[5] Lamicq P., Bernhart G., Dauchier M., Mace J., SiC/SiC composite ceramics, Am. Ceram. Soc. Bull. 1986, 65, 34-350.
[6] Wajler C., Michałowski J., Błażewicz S., Oxidation resistance of C/C composite coated with silicon-based compounds, International Symposium of Carbon, Science and Technology for New Carbon, Tokyo 1998.
[7] Brus J., Kolář F., Machovič V., Svítilová J., Structure of silicon oxycarbide glasses derived from poly(methylsiloxane) and poly[methyl(phenyl)siloxane] precursors, Journal of Non-Crystalline Solids 2001, 289, 62-67.
[8] Glogar P., Hvizdoš P., Kolář F., Rudnayová E., Lifetime study of unidirectional Nicalon-polysiloxane composites at elevated temperatures, Proc. Int. Symp. Brittle Matrix Composites 6, Warsaw 2000, 557-565.

Recenzent
Henryk Leda