https://doi.org/10.62753/ctp.2002.12.5.5

Zbigniew Zarański[1], Ignacy Łosik[2], Zbigniew Bojar[3]
Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKIEN WĘGLOWYCH PO MODYFIKACJI ICH POWIERZCHNI

Przedstawiono wyniki badań morfologii warstwy wierzchniej i właściwości włókien węglowych o różnym stanie warstwy powierzchniowej, przeznaczonych do zbrojenia kompozytów metalicznych o osnowie na bazie aluminium. Przedmiot badań stanowiły włókna elementarne lub wiązki rowingowe włókien wysokomodułowych HMS 5236 w stanie „handlowym" (powierzchnia włókien powleczona impregnatem przystosowanym do osnowy polimerowej), w stanie po usunięciu impregnatu przez wygrzewanie wstępne w temperaturze 1000°C w ciągu 30 minut w atmosferze czystego argonu (określone jako „surowe") i w stanie po modyfikacji warstwy powierzchniowej według technologii zaproponowanej przez autorów. Modyfikacja włókien węglowych polegała na wytworzeniu na ich powierzchni cienkiej warstewki z węglika krzemu. Warstewkę SiC uzys-kano w wyniku reakcji krzemu (składnik żywicy silikonowej, którą impregnowano wiązki rowingowe włókien) i węgla z powierzchni włókien w czasie obróbki temperaturowej włókien impregnowanych roztworem żywicy. W porównawczej ocenie struktury i właściwości włókien węglowych wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (pakiety włókien elementarnych), rentgenowską analizę fazową (pakiety włókien elementarnych) oraz statyczną próbę rozciągania (włókna elementarne i pojedyncze wiązki rowingowe) i próbę żaroodporności włókien (pakiety włókien elementarnych).
Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że warstewka SiC na włóknach węglowych stanowi barierę dyfuzyjną, ograniczającą wzajemną reaktywność pomiędzy komponentami, zarówno w czasie formowania, jak i późniejszej eksploatacji kompozytu.

INVESTIGATIONS OF CONTINUOUS CARBON FIBRE SURFACE AFTER MODIFICATION PROCESS

Elemental continuous carbon fibres or HMS 5236 roving of high modulus fibres in „merchant" condition (the surface of fibres covered with polymeric impregnation), in condition after removing of impregnation by initial thermal heating at the temperature of 1550°C, in argonium atmosphere (called as „raw" condition) and in condition after modification process (according to author's proposal), were investigated in this work. Modified carbon fibres means that single roving of carbon fibres was impregnated with silicon resin solution and then thermally heated in graphite reactor. A subtle SiC layer, playing a role of diffusion barrier during producing a composite by spontaneous dampening of roving, was obtained as a result of modification process.

Main goals of conducted tests were:

- **to identificate, by X-ray analysis (Fig. 1), a phase structure of modified carbon-fibres surface (using XRD 3003 Siefert difractometer);**
- **to estimate morphology and geometric parameters (Fig. 2) of modified carbon fibres surface (using XL-30LaB_6 SEM);**
- **to measure braking force (Fig. 3a) and elongation for elemental fibres (using microforce tester);**
- **to measure strength properties (Fig. 3b, c) of roving samples (using Instron 8501 universal pulsator);**
- **to compare an oxidation resistance (Fig. 4) of fibres in „raw" and modified condition (by measuring of loss mass value after each stage of heating at temperature of 850°C, in air atmosphere).**

It has been shown that basic phase component of modified carbon fibres surface layer was silicon carbide SiC (a week but noticeable (004) and (110) peaks were visible in tested range of 2θ angle - Fig. 1).

Packages of elemental carbon fibres in „merchant", „raw" and modified conditions were subjected to morphological testing (Fig. 2) of their surfaces and important morphological differences were stated. The morphology differences observed were adequate to the state of carbon fibres surface layer. So fragments of polymeric coatings visible on „merchant" carbon fibres surface were not fully continuous and diverse in thickness (Fig. 2a). Heating of these „merchant" carbon fibres in oxidation atmosphere gives possibility on effective removing the preparation thus „raw", roughly carbon surface becomes exposed (Fig. 2b). The surface layer of carbon fibres in modified condition is much more homogenous (morphologically) and has different chemical composition (visible in BSE detector picture - Fig. 2c).

The results of strength properties testing of elemental carbon fibres (Fig. 3) or samples of single roving (Tab. 1) subjected to various processes of treatment are different from those given by supplier of carbon fibres in „merchant" condition. The tensile strength of modified carbon fibres (as elemental and in roving) is, in comparison to the „raw" carbon fibres, lower and their modulus of elasticity (in the same comparison) is higher.

Conducted tests of „raw" and modified carbon fibre oxidation resistance proved that SiC coatings obtained during modification process effectively guard against chemical reactions in aluminium - carbon system. It is good prognosis for trials of infiltrating modified carbon fibres roving with liquid aluminium or aluminium-based alloys.

WSTĘP

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania kompozytów typu aluminium (lub jego stopy) - ciągłe włókna węglowe jest infiltracja ciekłym metalem wiązek lub tkanin, wykonanych z elementarnych włókien. Metoda infiltracji daje najmniejsze uszkodzenia mechaniczne włókien oraz pozwala na zachowanie zamierzonej architektury zbrojenia [1-3]. Bariery technologiczne utrud-

[1] mgr inż., [2] dr inż., [3] dr hab. inż.

niające stosowanie tej metody to przede wszystkim bardzo słaba (praktycznie żadna) zwilżalność oraz wysoka reaktywność pomiędzy aluminium i węglem. Ciekłe aluminium nie zwilża węgla aż do temperatury 1100^{o}C, a w temperaturze wyższej od 1100^{o}C zwilżanie wprawdzie zachodzi, ale w wyniku reakcji obu składników [1]. Efektem reakcji na granicy rozdziału jest utwo-rzenie znacznej ilości węglika aluminium Al_4C_3, który jest chemicznie niestabilny i przy zetknięciu z cząsteczkami wody (np. w wilgotnym powietrzu) rozkłada się na metan i wodorotlenek aluminium, co dyskwalifikuje uzyskany kompozyt jako materiał konstrukcyjny.

Istnieją trzy zasadnicze drogi poprawienia zwilżalności w układzie aluminium-włókna węglowe, obejmujące [4]:

- modyfikację składu chemicznego osnowy, polegającą na wprowadzeniu pierwiastków poprawiających zwilżalność lub biorących udział w reakcjach *in situ* syntezy związków, mogących pełnić rolę barier dyfuzyjnych,
- modyfikację powierzchni włókien węglowych, polegającą na wytworzeniu warstewki stanowiącej barierę dyfuzyjną dla aluminium z osnowy kompozytu,
- zmianę warunków technologicznych otrzymywania kompozytu w kierunku obniżenia temperatury i maksy- malnego skrócenia czasu procesu zwilżania.

CEL I METODYKA BADAŃ

Celem niniejszej pracy (stanowiącej część większego zadania badawczego) była próba pokonania, poprzez zmianę składu chemicznego warstwy powierzchniowej włókien, bariery technologicznej braku zwilżania w układzie aluminium-włókna węglowe oraz zabezpieczenie przed bezpośrednią reakcją pomiędzy komponentami, zarówno w procesie wytwarzania materiału kompozytowego, jak i w czasie jego późniejszej eksploatacji.

Modyfikacja składu chemicznego warstwy powierzchniowej włókien sprowadza się do wytworzenia, na etapie przygotowania włókien (pod postacią wiązek rowingowych) do procesu finalnej infiltracji, subtelnej powłoki barierowej, szczelnie okrywającej powierzchnię każdego elementarnego włókna.

Koncepcja rozwiązania powyższego problemu przewiduje wytworzenie na powierzchni włókien powłoki technologicznej, pozwalającej na formowanie kompozytu na drodze infiltracji. Z danych literaturowych i dotychczasowych doświadczeń własnych wynika, że związkiem chemicznym skutecznie zabezpieczającym włókna węglowe przed degradacją w roztworze cieczy metalicznej na bazie aluminium może być węglik krzemu SiC [4-7]. Szczególnie korzystnym faktem jest to, że powłoka technologiczna z SiC jest uzyskiwana w wyniku reakcji węgla (a w zasadzie wielu złożonych reakcji) z warstwy wierzchniej włókien z krzemem dodawanym jako pierwiastek modyfikujący. W zastosowanym rozwiązaniu źródłem krzemu jest żywica silikonowa, służąca do impregnacji włókien [8, 9].

W procesie modyfikacji, mającej na celu otrzymanie SiC na powierzchni włókien węglowych, stosowano:

- włókno węglowe wysokomodułowe HMS 5236, produkcji japońskiej firmy Tenax, w postaci rowingu składającego się z 6000 elementarnych włókien, o następujących właściwościach: średnia średnica włó- kien 6 μm, wytrzymałość na rozciąganie 3400 MPa, moduł sprężystości podłużnej 416 GPa,
- żywicę silikonową marki Sarsil H 50, produkowaną przez Zakłady Chemiczne Organika Sarzyna.

Impregnację wiązek włókien węglowych przeprowadzano poprzez ich zanurzanie w odpowiednio dobranym roztworze żywicy silikonowej i rozpuszczalnika, którym była benzyna ekstrakcyjna. Wygrzewanie próbek przeprowadzono w reaktorze grafitowym, umieszczonym w piecu elektrycznym rurowym PR-37/1600, przy niewielkim nadciśnieniu atmosfery czystego argonu.

Badania mikroskopowe, obejmujące jakościową i ilościową ocenę składu chemicznego w mikroobszarach, badania morfologii powierzchni włókien oraz ocenę stopnia rozkładu impregnatu, ciągłości uzyskanej powłoki i stopnia rozwinięcia powierzchni elementarnych włókien węglowych, przeprowadzono na analizującym elektronowym mikroskopie skaningowym Phi-lips XL30LaB_6 z przystawką EDAX.

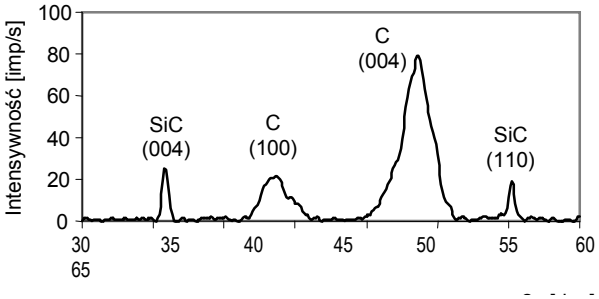
Identyfikację faz struktury warstewki powierzchniowej (po procesie modyfikacji) przeprowadzono metodą rentgenowskiej analizy fazowej. Badania wykonano na dyfraktometrze XRD3003 firmy Seifert z wykorzystaniem promieniowania CuK_{α}.

W celu określenia wpływu procesów cieplno-chemicznych (prowadzących do otrzymania powłoki barierowej z SiC) na właściwości wytrzymałościowe włókien przeprowadzono próby statycznego rozciągania elementarnych włókien oraz wiązek rowingowych. Badania włókien elementarnych przeprowadzono na mikrozrywarce 1,0 N, a pojedynczych wiązek rowingowych na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 8501 przy tej samej długości pomiarowej, wynoszącej 25 mm. W celu wyznaczenia wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości podłużnej każdego z elementarnych włókien węglowych przed próbą statycznego rozciągania dokonano pomiaru ich średnicy na mikroskopie projekcyjnym MP4.

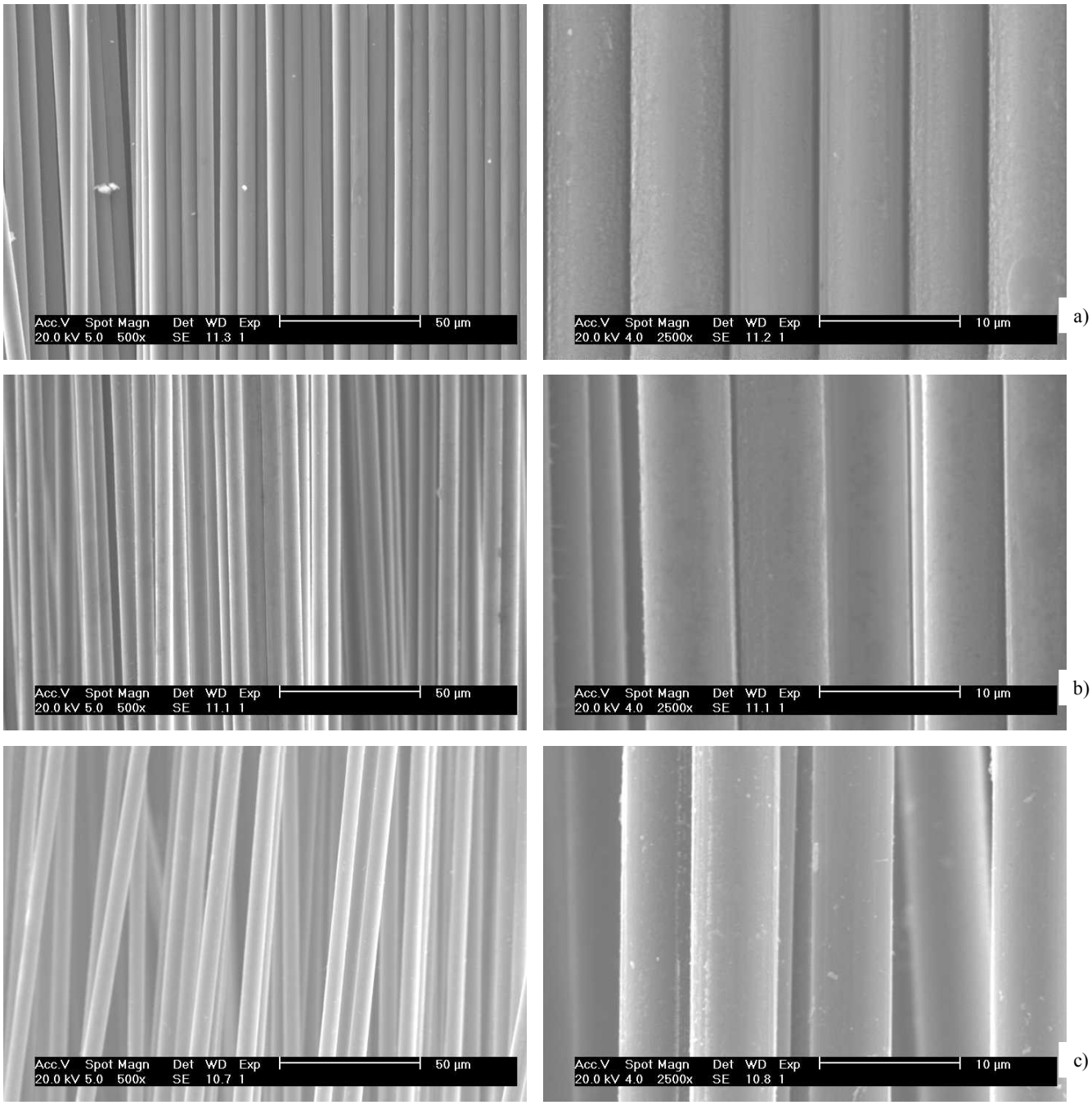
Badania wpływu modyfikacji włókien węglowych na stabilność cieplno-chemiczną (mierzoną jako odpor-ność na utlenianie) przeprowadzono poprzez określenie ubytku masy włókien węglowych „surowych" i modyfikowanych po etapowym wygrzewaniu (do 5 godzin) w piecu komorowym, w powietrzu, w temperaturze 800^{o}C.

WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

Na dyfraktogramie włókien węglowych modyfikowanych (rys. 1) w zakresie kątów 2θ od 30 do 65° są rejestrowane słabe refleksy od płaszczyzn grafitu (100) i (004) oraz bardzo słabe refleksy, odpowiadające odległościom międzypłaszczyznowym płaszczyzn (004) i (110) w sieci krystalicznej SiC, co potwierdza istnienie subtelnej warstewki technologicznej węglika krzemu na powierzchni włókien.



Rys. 1. Dyfraktogram włókien węglowych modyfikowanych



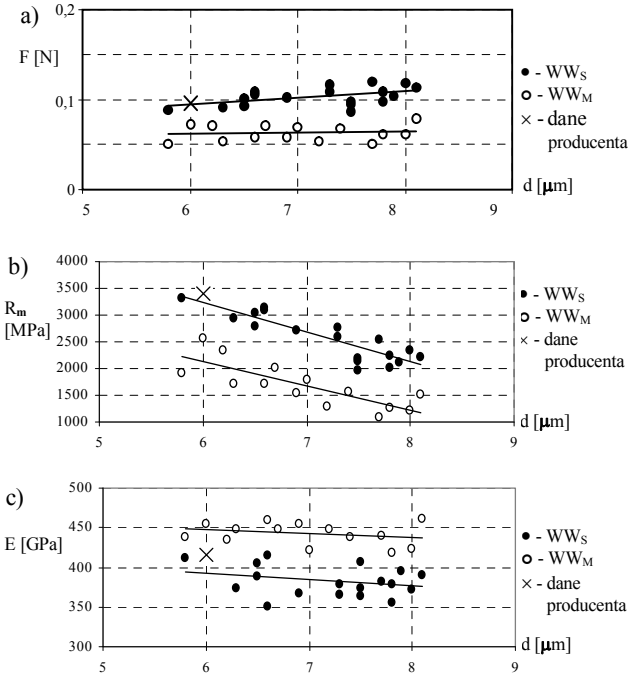
Rys. 2. Morfologia powierzchni włókien węglowych: a) włókna „handlowe" (z impregnatem polimerowym), b) włókna „surowe" (po wygrzewaniu wstępnym), c) włókna modyfikowane

Fig. 2. Morphology of carbon fibres surface: a) fibres in „marchant" condition (with polymeric impregnation), b) fibres in „raw" condition (after initial heating), c) fibres in modified condition

Fig. 1. X-ray pattern of Si - modified carbon fibre surface

Morfologię powierzchni włókien węglowych w postaci handlowej, z naniesioną preparacją służącą do poprawy zwilżalności w przypadku osnowy polimerowej, przedstawiono na rysunku 2a. Wynik obserwacji wskazuje, że preparacja naniesiona przez wytwórcę włókien posiada nierównomierną grubość i niecałkowicie kryje powierzchnię poszczególnych włókien elementarnych w rowingu.

Na rysunku 2b przedstawiono morfologię włókien surowych z preparacją usuniętą poprzez jej rozkład podczas wygrzewania włókien w temperaturze 1000°C w atmosferze czystego argonu. Widoczne są powierzchniowe nierówności w postaci rowków, charakterystycznych dla surowych włókien węglowych. Na rysunku 2c przedstawiono morfologię powierzchni włókien modyfikowanych według technologii zaproponowanej przez autorów. Powierzchnia włókien, a w zasadzie powierzchnia zewnętrzna otrzymanej powłoki barierowej, jest gładka i nie wykazuje wyraźnych nieciągłości, co świadczy o dobrej jakości wytworzonej warstewki SiC. Lokalnie obserwuje się nieliczne nierówności i drobne zanieczyszczenia, będące produktami rozkładu żywicy silikonowej.



Rys. 3. Zależność siły zrywającej (a), wytrzymałości na rozciąganie (b) i modułu sprężystości podłużnej (c) od średnicy elementarnych włókien węglowych; WW_S - włókna węglowe surowe, WW_M - włókna węglowe modyfikowane

Fig. 3. The depedence of breaking force (a), tensile stress (b) and Young's modulus (c) on diameter of elemental fibres; WW_S - carbon fibres in „raw" condition, WW_M - carbon fibres in modified condition

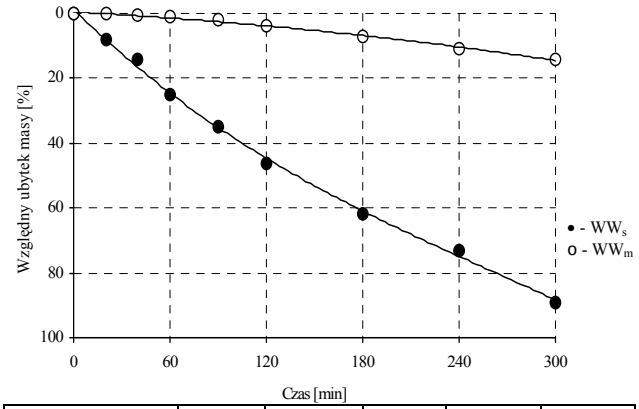
Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych włókien elementarnych przedstawiono na rysunku 3, a dla pojedynczych wiązek rowingowych w tabeli 1. Siła zrywająca dla włókien elementarnych surowych i modyfikowanych praktycznie nie zależy od ich średnicy (rys. 3a). Spowodowane to jest znacznym wpływem defektów powierzchniowych, których ilość rośnie ze wzrostem średnicy włókna. Widoczne jest natomiast obniżenie wartości siły zrywającej dla włókien modyfikowanych w porównaniu z surowymi (które osiągają poziom wartości siły zrywającej równy z deklarowanym przez producenta). Na rysunku 3b przedstawiono zależność wytrzymałości na rozciąganie od średnicy włókien elementarnych, z której wynika jej obniżenie wraz ze wzrostem średnicy włókien, zarówno dla włókien surowych, jak i dla modyfikowanych. Ponadto wraz ze wzrostem średnicy włókien elementarnych nieznacznie maleje też moduł sprężystości podłużnej, co jest zdeterminowane cechami morfologicznymi włó-kien (rys. 3c).

Wytrzymałość na rozciąganie elementarnych włókien modyfikowanych jest niższa od włókien surowych, natomiast moduł sprężystości podłużnej jest dla włókien modyfikowanych wyższy, co związane jest z istnieniem na ich powierzchni cienkiej warstewki SiC. Takie same tendencje i ten sam układ relacji pomiędzy poszczególnymi cechami mechanicznymi włókien o zróżnicowanym stanie powierzchni obserwuje się w przypadku badań wytrzymałościowych pojedynczych wiązek rowingowych (tab. 1).

TABELA 1. **Właściwości wytrzymałościowe wiązek włókien węglowych**

TABLE 1. **Strength properties of carbon fibers packages**

	Liczność prób	Wytrzymałość na rozciąganie R_m		Moduł sprężystości podłużnej E	
		$\overline{R}_m$, MPa	S, MPa	$\overline{E}$, GPa	S, GPa
Włókna węglowe surowe	15	2920	173	297	12
Włókna węglowe modyfikowane	10	2300	151	350	25



Rys. 4. Względny ubytek masy włókien węglowych w funkcji czasu utleniania w powietrzu, w temperaturze 800°C, w zależności od stanu ich warstwy wierzchniej; WW_S - włókna węglowe „surowe", WW_M - włókna węglowe modyfikowane

Fig. 4. Relative mass loss of carbon fibres versus time of heating in air, at the temperature of 800°C, depending on a state of their surface layer; WW_S - carbon fibres in „raw" condition, WW_M - carbon fibres in modified condition

Dążąc do oceny stabilności cieplnej włókien o różnym stanie powierzchni wykonano badania odporności na utlenianie włókien „surowych" i modyfikowanych w powietrzu, w temperaturze 800°C. Na rysunku 4 przed-stawiono wyniki pomiarów ubytku masy włókien węglowych w funkcji czasu. Po pierwszej godzinie utleniania w powietrzu ubytek masy włókien modyfikowanych nie przekracza 1%, podczas gdy włókna „surowe" tracą w tych warunkach blisko 25% wyjściowej masy. W czasie utleniania do 5 godzin różnica pomiędzy obydwoma rodzajami włókien drastycznie wzrasta na korzyść włókien modyfikowanych.

PODSUMOWANIE

Zaproponowana metoda modyfikacji włókien węglowych pozwala na wytworzenie na ich powierzchni cienkiej warstewki SiC, która powinna stanowić skuteczną barierę dyfuzyjną w czasie formowania kompozytu. Rokuje to dobre rezultaty prób infiltracji wiązek włókien ciekłą osnową z udziałem aluminium. Próby infiltracji powinny pozwolić na otrzymanie kompozytu z granicą rozdziału dobrej jakości, o właściwościach zbliżonych do wynikających z prawa mieszanin.

Odnotowane obniżenie wytrzymałości na rozciąganie włókien węglowych po procesach modyfikacji powinno być uwzględnione podczas dalszych eksperymentów, mających na celu optymalizację złożonego procesu modyfikacji, a w szczególności zawartości żywicy silikonowej w impregnacie i warunków rozkładu oraz reakcji syntezy w czasie obróbki temperaturowej.

Ponadto należy podkreślić, że włókno węglowe modyfikowane w stosunku do włókna surowego charakteryzuje się bardzo dobrą żaroodpornością, co zwiększa jego możliwości aplikacyjne w szerszym zakresie niż tylko jako zbrojenie dla osnów metalicznych.

LITERATURA

[1] Mathews F.L., Rawlings R.D., Composite Materials, Engineering and Sciences, London 1994.
[2] Hunt W.H. Jr, Aluminium Metal Matrix Composites Today, Materials Science Forum 2000, 331-337.
[3] Waku Y., Nagasawa T., Future trends and recent developments of fabrication technology for advanced MMC and IMC, Processing and Fabrication of Advanced Materials III, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994.
[4] Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechow-ski S., Kompozyty, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2000.
[5] Łosik I., Zarański Z., Otrzymywanie warstwy technologicznej z SiC na powierzchni włókien węglowych, Mat. Krajowej Konferencji nt. Dobór i eksploatacja materiałów inżynier-skich, Jurata 1997.
[6] Łosik I., Zarański Z., Otrzymywanie materiałów kompozytowych włókno węglowe - stop na bazie aluminium w układzie zwilżającym, Mat. II Seminarium Naukowego nt. Kompozyty i ich wykorzystanie w technice, Katowice 2000.
[7] Zarański Z., Bojar Z., Durejko T., Investigations of wettability and infiltration phenomenon at aluminium - carbon fibres composites, Acta Metallurgica Slovaca 2001, 3.
[8] Zarański Z., Łosik I., Modyfikacja powierzchni włókien węglowych przeznaczonych do zbrojenia kompozytów z osnową metaliczną na bazie aluminium, Biuletyn WAT 2000, 7.
[9] Zarański Z., Bojar Z., Badania struktury i właściwości powło- ki barierowej na włóknach węglowych do zbrojenia kompo-zytów na osnowie stopów aluminium, Inżynieria Materiało-wa 2000, 6.

Recenzent
Józef Suchy