

## Zbigniew Pędzich<sup>1\*</sup>, Dariusz Bieliński<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki Specjalnej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

<sup>2</sup> Instytut Technologii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumi, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów, Poland

<sup>3</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, Poland

\*Corresponding author. E-mail: pedzich@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 02.02.2010

# MIKROSTRUKTURA KOMPOZYTÓW SILIKONOWYCH PO CERAMIZACJI

Opisano różnice mikrostrukturalne powstające po ceramizacji komercyjnych kompozytów silikonowych stosowanych na ognioodporne pokrycia przewodów elektrycznych. Z punktu widzenia zastosowania tych materiałów bardzo istotne jest, aby powstająca w trakcie degradacji polimerowego składnika warstwa ceramiczna była w stanie zapewnić odpowiednią wytrzymałość osłony oraz jej integralność (ciągłość). Zbadano mikrostruktury powstające w trakcie ceramizacji kompozytów w zakresie wartości temperatury 600–1050°C oraz oszacowano wytrzymałość tworzyw po ceramizacji.

**Słowa kluczowe:** kable, palność, kompozyty silikonowe, ceramizacja, wytrzymałość mechaniczna

## MICROSTRUCTURE OF CERAMIZED SILICONE COMPOSITES

The paper describes microstructural differences created during ceramization of commercially manufactured silicone composites used for fire resistant shields of electrical cables. From application point of view is crucial that degradation of polymer component has to result in the creation of ceramic layer, which could prevent adequate strength and integrity of cable shield. Microstructures of the composites subjected to ceramization in the temperature range 600–1050°C were determined, as well as strength of the ceramized materials estimated. It was recognized that the way of polymer decomposition, determined the porosity of ceramized structure. The lowest porosity after ceramization at 600 and 800°C showed polymer with the higher temperature of decomposition temperature.

Microstructural observations confirmed differences came from the different mineral composition of investigated materials. Porosity in all investigated samples evolved in different way with the increase of ceramization temperature. Analyses showed that in samples A and B porosity has changed significantly after firing at 1050°C. The total porosity was reduced about 50% when compared with porosity after firing at 600°C. Porosity in sample E was much more stable with temperature, and contrary to A and B, at the highest firing temperature the total volume of open porosity was increased.

Results of performed investigations indicate that the suitable ceramized layer could be achieving by a few methods (different composition of the material). Performed experiments suggest that the range of temperature of 600–800°C is decisive for the integrity of ceramized material. At this range the ultimate degradation of polymer component takes place and ceramic phases present in the composite are not bounded so fast. In composites with increased polymer matrix degradation temperature, the microstructure of ceramized structure shows the lowest porosity and the highest strength what is profitable for application of such materials.

**Keywords:** cables, flammability, silicone composites, ceramization, mechanical strength

## WPROWADZENIE

Ognioodporne pokrycia kabli elektrycznych są bardzo ważne dla podniesienia poziomu bezpieczeństwa ludzi w środkach transportu i miejscach użyteczności publicznej. Używane obecnie materiały na bazie kauczuku silikonowego lub polichlorku winylu są niepalne, ale problemem pozostaje ich niewielka wytrzymałość w warunkach ogniowych. Nie mogą one zapewnić integralności obwodu elektrycznego w czasie pozwalającym przeprowadzić sprawną ewakuację lub np. awaryjne lądowanie. Rozwiązaniem tego problemu mogą być materiały na bazie kauczuku silikonowego (napełnione krzemionką elastomery silikonowe) zawierające dodat-

kowo fazy ceramiczne, które w czasie wzrostu temperatury wytwarzają stosunkowo zwartą, sztywną powłokę o wytrzymałości zapewniającej integralność obwodu elektrycznego do temperatury topnienia metalu stanowiącego rdzeń przewodu [1]. Materiały tego typu, które zaczęto produkować dopiero na początku bieżącego wieku, są wciąż udoskonalane.

Badane w pracy kompozyty są produktami komercyjnymi, spełniającymi określone wymagania producentów kabli. Celem pracy nie jest ocena ich przydatności czy też bezpośrednie porównanie parametrów użytkowych, ale określenie, jakie są różnice w mikrostruk-

turze kompozytów, powstającej w trakcie ich ceramizacji i ewoluującej wraz ze wzrostem temperatury. Od mikrostruktury tworzącej się fazy ceramicznej zależy bowiem zarówno wytrzymałość mechaniczna, jak i izolacyjność termiczna osłony kabla w podwyższonej temperaturze, gwarantujące funkcjonowanie obwodu elektrycznego podczas pożaru. W pracy opisano mikrostruktury formujące się w trakcie ceramizacji kompozytu w zakresie wartości temperatur 600÷1050°C, skupiając się na wpływie rozkładu silikonowego składnika kompozytu na ewolucję mikrostruktury.

## EKSPERYMENT

Do badań wybrano trzy materiały kompozytowe stosowane do pokrywania przewodów elektrycznych: 1) produkcji niemieckiej - oznaczany w dalszej części pracy jako A, 2) produkcji francuskiej - oznaczany jako B i 3) produkcji amerykańskiej - oznaczany dalej jako E. Wykonano analizę termiczną wulkanizowanych silikonowych kompozytów ceramizujących, wykorzystując metody DSC/TG (Differential Scanning Calorimetry/Thermogravimetry). Badania przeprowadzono za pomocą aparatury Netzsch STA449F3 Jupiter (Niemcy).

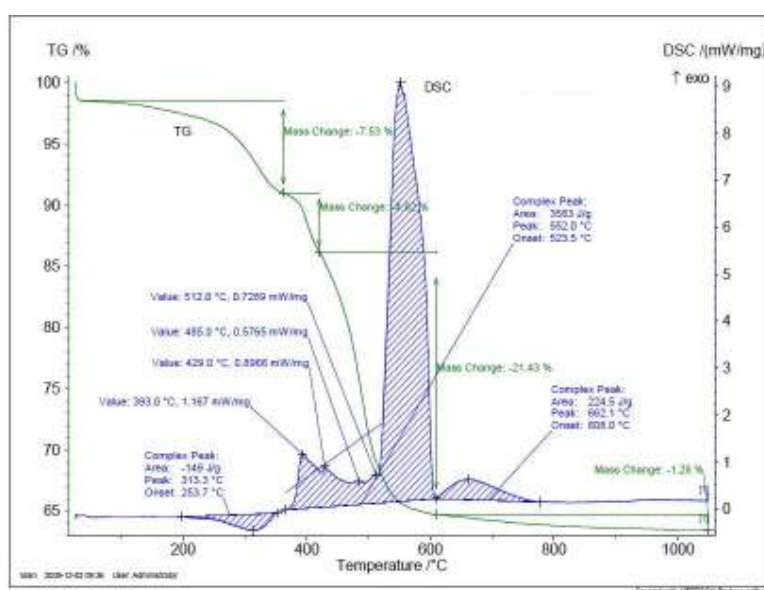
Dokonano ceramizacji kompozytów poprzez ich spalanie w kontrolowanych warunkach (piec laboratoryjny Linntherm, szybkość ogrzewania 20°C/min) w temperaturach 600, 800 i 1050°C. Mikrostrukturę kompozytów po ceramizacji badano techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) za pomocą mikroskopu Nova Nano SEM 200 firmy FEI. Obserwacje wykonano na przefalowanych próbkach napylnych węglem.

Strukturę porów otwartych obecnych w sceramizowanych próbkach oznaczono za pomocą porozymetrii rтęcioviej (Mercury Porosimetry), wykorzystując urz

dzenie Poremaster 60 firmy Quantachrome. Wytrzymałość sceramizowanych kompozytów na zginanie zmierzono metodą trójpunktową, stosując urządzenie Zwick-Roell Z2,5 (Niemcy).

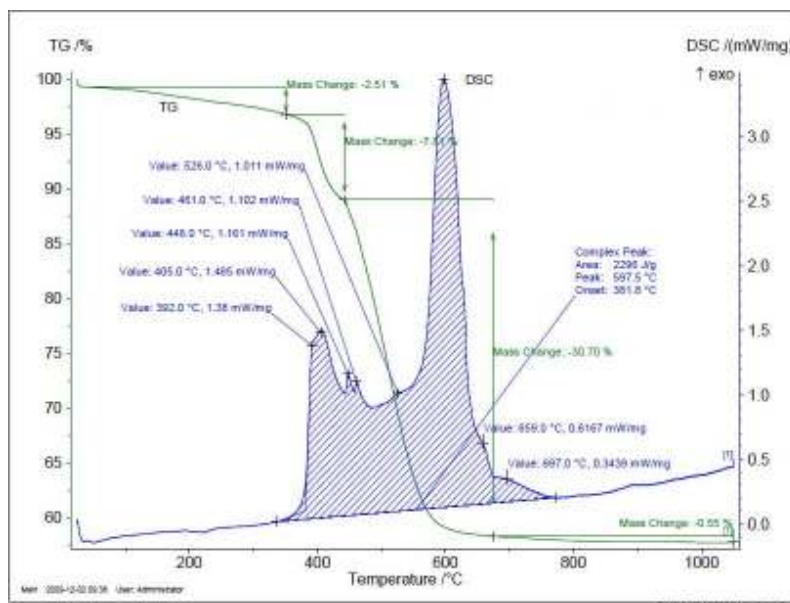
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na rysunkach 1-3 przedstawiono wyniki badań termicznych wulkanizowanych kompozytów silikonowych w temperaturach do 1100°C, przeprowadzonych z wykorzystaniem metody termogravimetrycznej sprzężonej ze skaningową kalorymetrią różnicową (DSC/TG). Proces termicznego rozkładu kilku rodzajów kauczuku silikonowego oraz kompozytów elastomerowych na ich bazie, zawierających różne dodatki ceramiczne, został opisany w literaturze [2]. Różnice w przebiegu widm, widoczne na rysunkach 1-3, wynikają przede wszystkim z zastosowania w każdym przypadku innego polimeru bazowego. Przebieg rozkładu termicznego kauczuku silikonowego oraz wielkość pozostałości po spalaniu zależą od wielkości masy cząsteczkowej i jej rozrzutu, ale również od zawartości grup funkcyjnych, np. winylowych w makrocząsteczkach. Istnieją także doniesienia literaturowe na temat wpływu obecności katalizatorów na sieciowanie kauczuku w podwyższonej temperaturze [3]. Z zarejestrowanych termogramów wynika, że badane materiały mają zróżnicowany zakres temperatur, w których najintensywniej zachodzi proces rozkładu kauczuku silikonowego, a co za tym idzie - w różnych temperaturach „zanika” w układzie faza polimerowa i pozostają elementy ceramiczne. Najszybciej, praktycznie do 600°C, ulega degradacji próbka A. Natomiast w tworzywach B i E rozkład fazy polimerowej odbywa się jeszcze w 700°C. Powyżej 800°C praktycznie nie obserwuje się już efektów, które byłyby związane z ubytkiem masy.



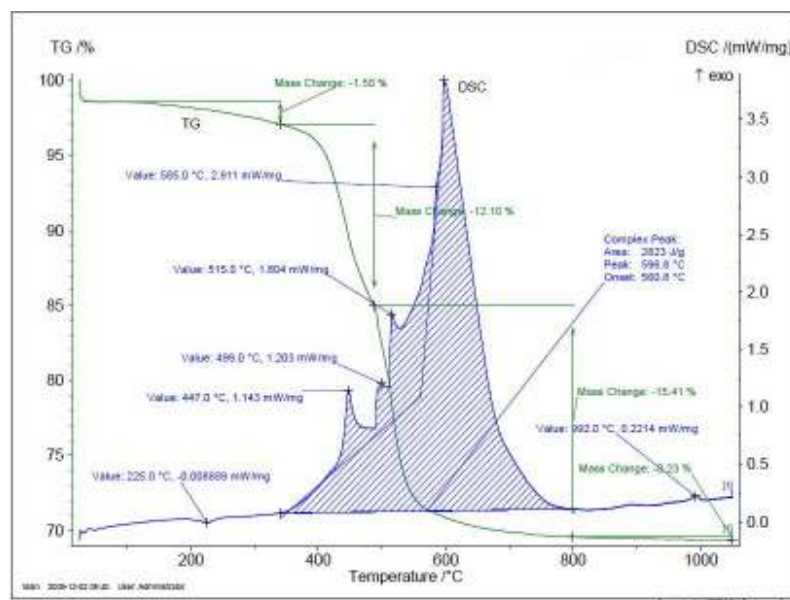
Rys. 1. Wyniki pomiarów DSC/TG próbki A

Fig. 1. Results of DSC/TG measurements of Sample A



Rys. 2. Wyniki pomiarów DSC/TG próbki B

Fig. 2. Results of DSC/TG measurements of Sample B



Rys. 3. Wyniki pomiarów DSC/TG próbki E

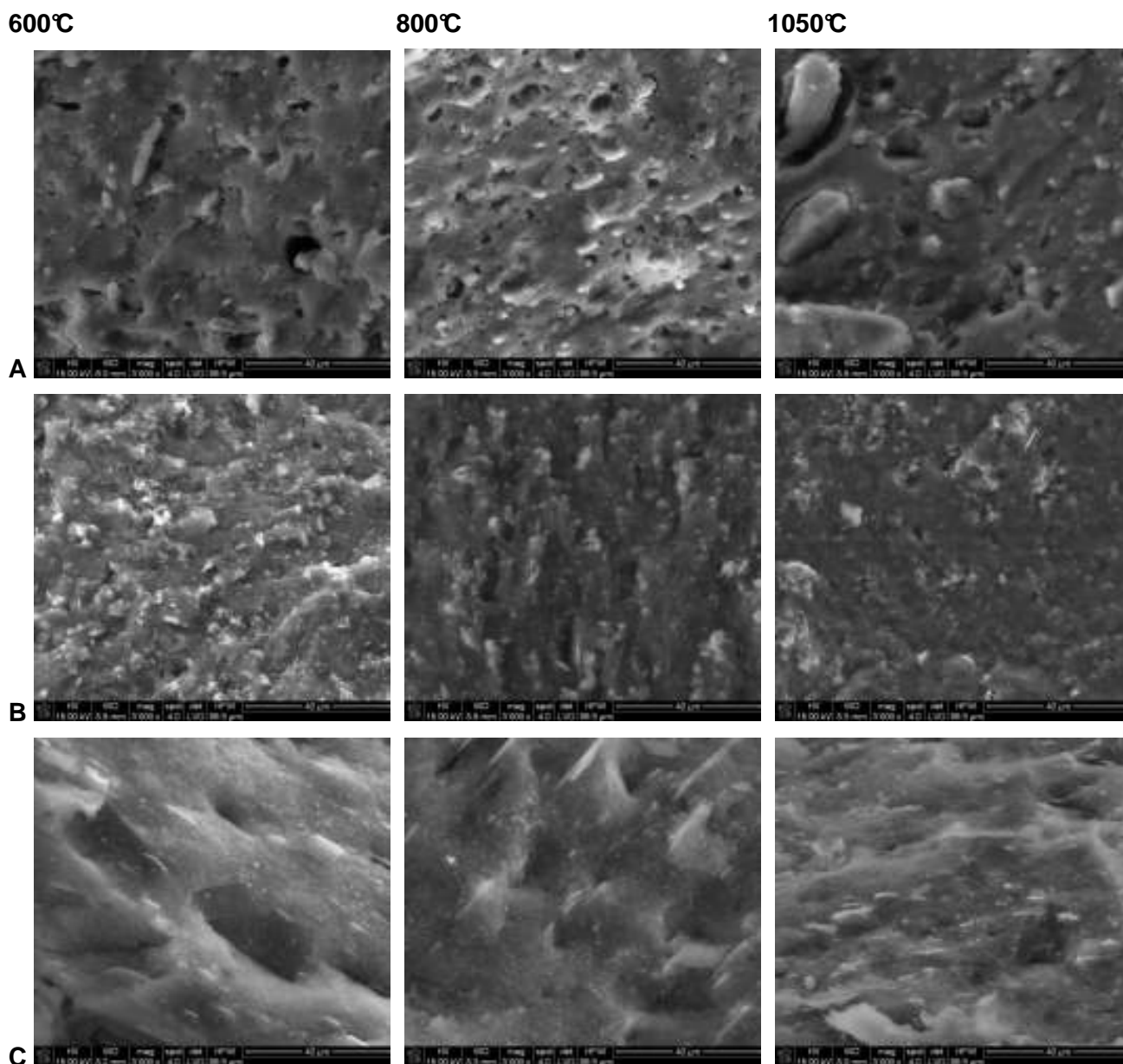
Fig. 3. Results of DSC/TG measurements of Sample E

Bezpośrednie obserwacje mikrostruktury kompozytów po ceramizacji za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (rys. 4) ujawniły jakościowe różnice pomiędzy tworzywami oraz pozwoliły zarejestrować ewolucję mikrostruktury wraz ze wzrostem temperatury ceramizacji. Na obrazach SEM widać wyraźnie różnice pomiędzy poszczególnymi tworzywami. Próbka A wykazuje w obserwacji mikroskopowej stosunkowo dużą ilość porów, natomiast w próbkach B i E pory nie są tak dobrze weryfikowalne.

Szczegółową informację o rozkładzie porowatości otwartej i porowatości całkowitej uzyskano poprzez pomiary porozymetryczne. Wyniki zostały zebrane na rysunkach 5-7 oraz w tabeli 1. Widać, że każdy

z badanych materiałów ma inną porowatość i inaczej zachodzi jej ewolucja w trakcie wzrostu temperatury.

Porowatość próbek A skupia się w dwóch populacjach: porów mikrometrycznych (powyżej pojedynczych do kilkuset  $\mu\text{m}$ ) oraz porów nanometrycznych. W temperaturach 600 i 800°C porowatość całkowita jest zbliżona (odpowiednio 39 i 42%), natomiast zmieniają się proporcje pomiędzy porami mikrometrycznymi i nanometrycznymi, maleje z temperaturą udział porów największych, rośnie - porów nanometrycznych. Ceramizacja w najwyższej temperaturze redukuje porowatość do 21% i jest to efekt zanikania porów największych (tych widocznych na rysunku 4).



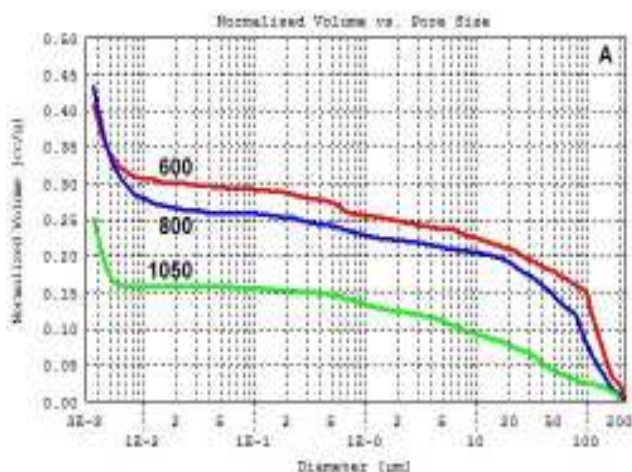
Rys. 4. Typowe obrazy SEM tworzyw A, B i E (w wierszach) wygrzewanych odpowiednio w 600, 800 i 1050°C (w kolumnach). Marker oznacza odległość 40 mikrometrów

Fig. 4. A typical SEM images of materials A, B and E, relatively (in rows) fired at 600, 800 and 1050°C, relatively (in columns). The marker defines the distance of 40 micrometers

Porowatość próbek B jest największa wśród badanych materiałów. W temperaturach 600 i 800°C porowatość całkowita, podobnie jak dla próbek A, jest zbliżona, ale znacznie większa (odpowiednio 76 i 77%). Podobnie jak dla próbek A, następuje nieznaczny wzrost porowatości dla 800°C oraz ceramizacja w 1050°C redukuje znacząco porowatość, w tym wypadku o ponad połowę - do 35%. Istotną różnicą pomiędzy próbkami A i B jest to, że dominującą frakcją porów w materiałach B są pory o rozmiarach rzędu dziesiątków nanometrów, najmniejsze z obecnych w materiale. I te właśnie pory ulegają zamknięciu po wygrzaniu w 1050°C. Pory największe praktycznie nie ewoluują ze wzrostem temperatury ceramizacji. Próbki E wykazują najmniejszą i najbardziej stabilną poro-

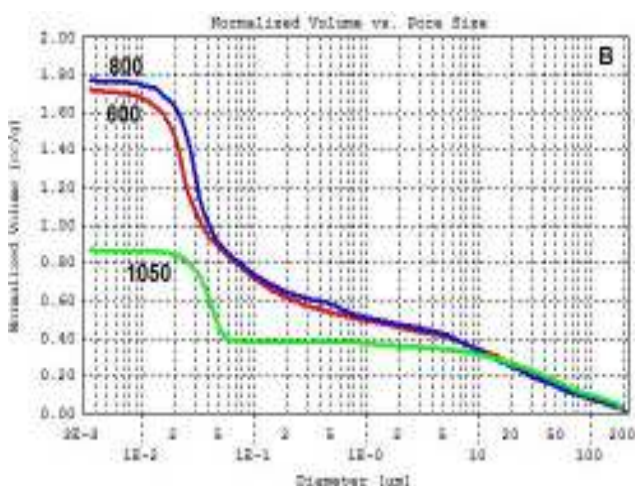
watość. Całkowite zmiany sięgają jedynie kilku procent. Porowatość po wygrzaniu w 800°C jest mniejsza niż po wygrzaniu w 600°C. Charakterystyczne dla materiału E jest to, że ceramizacja w najwyższej temperaturze daje materiał o największej porowatości.

Wyniki badań wytrzymałości próbek ceramizowanych w różnych temperaturach, zestawione w tabeli 1, pozwalają na wskazanie pewnych charakterystycznych cech poszczególnych typów tworzyw. Kompozyt A generalnie daje po ceramizacji, niezależnie od temperatury procesu, materiał bardzo słaby. Wytrzymałość tworzywa rośnie wprawdzie wraz ze wzrostem temperatury ceramizacji, ale osiąga zaledwie kilkanaście setnych MPa, co jest wartością bardzo małą.



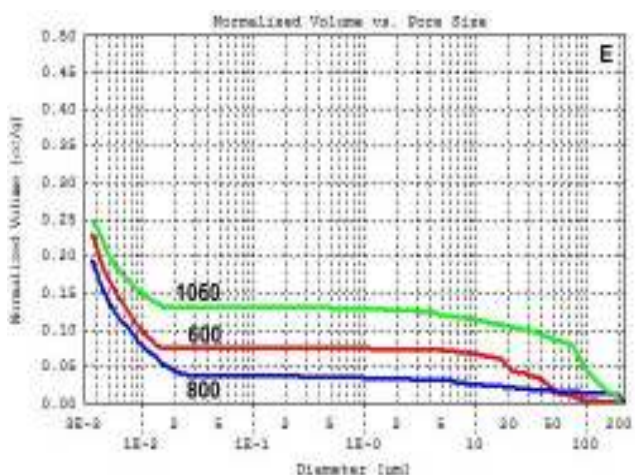
Rys. 5. Rozkład wielkości porów w próbkach A. Liczby oznaczają temperatury ceramizacji

Fig. 5. The pore size distribution in A samples. Numbers describes temperature of ceramization



Rys. 6. Rozkład wielkości porów w próbkach B. Liczby oznaczają temperatury ceramizacji

Fig. 6. The pore size distribution in B samples. Numbers describes temperature of ceramization



Rys. 7. Rozkład wielkości porów w próbkach E. Liczby oznaczają temperatury ceramizacji

Fig. 7. The pore size distribution in E samples. Numbers describes temperature of ceramization

Wytrzymałość najbardziej porowatego po ceramizacji kompozytu B również rośnie wraz z temperaturą procesu, ale osiąga maksimum pięciokrotnie większe niż zarejestrowane dla materiału A w temperaturze 1050°C, wtedy gdy rejestruje się znaczny spadek jego porowatości. Kompozyt E zachowuje się w najbardziej pożądanym sposób, tzn. ma stosunkowo (w porównaniu z pozostałymi) dużą wytrzymałość już od najniższej temperatury ceramizacji, która systematycznie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

TABELA 1. Dane o porowatości i wytrzymałości badanych próbek

TABLE 1. Data on porosity and strength of investigated samples

Próbka/Temp. ceramizacji	Porowatość całkowita, %	Wytrzymałość na zginanie MPa	Odchylenie standardowe wytrzymałości MPa
A / 600	39	0,10	0,05
A / 800	42	0,12	0,02
A / 1050	21	0,16	0,07
B / 600	76	0,08	0,01
B / 800	77	0,12	0,05
B / 1050	35	0,81	0,36
E / 600	29	0,16	0,02
E / 800	26	0,49	0,25
E / 1050	34	1,17	0,40

## PODSUMOWANIE

Rezultaty przeprowadzonych badań wskazują, że otrzymanie po ceramizacji warstwy spełniającej wymagania aplikacyjne może być zrealizowane na kilka sposobów (różny skład kompozytu).

Kluczowy dla integralności ceramizującego tworzywa jest zakres wartości temperatur 600–800°C, kiedy to dochodzi do ostatecznego rozkładu składnika polimerowego, a obecne w materiale składniki ceramiczne nie są ze sobą zbyt mocno związane.

Z przeprowadzonych badań wynika, że w kompozycie, w którym udaje się opóźnić rozkład matrycy polimerowej, formująca się mikrostruktura ma najmniejszą porowatość i największą wytrzymałość, co korzystnie wpływa na właściwości użytkowe tworzywa po ceramizacji.

## Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Pani mgr inż. Barbarze Trybalskiej (Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych WIMiC AGH) za pomoc w przeprowadzeniu obserwacji mikroskopowych oraz Pani dr inż. Magdalenie Szmerze (Katedra Ceramiki Specjalnej WIMiC AGH) za pomoc w przeprowadzeniu badań termogravimetrycznych.

*Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu Unii Europejskiej w ramach Funduszu Spójności poprzez projekt POIG.01.03.01-00-067/08-00.*

## LITERATURA

- [1] Processable silicone composite materials having high temperature resistance, US Patent 5552466, 03.08.1996.
- [2] Hamdani S., Longuet C. Perrin D., Lopez-Cuesta J.-M., Ganachaud F., Flame retardancy of silicone-based materials, *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 465-495.
- [3] Hayashida K., Tsuge S., Othani H., Flame retardant mechanism of polydimethylsiloxane material containing compound studied by analytical pyrolysis techniques and alkaline hydrolysis gas chromatography, *Polymer* 2003, 44, 5611-5616.