

BADANIA TGA/DTA NANOPROSKOWYCH MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH C/SiC OTRZYMANYCH METODĄ AEROZOLOWĄ

Cezary Czosnek,* Jerzy F. Janik

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Paliw i Energii, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

*E-mail: czosnek@agh.edu.pl

Streszczenie

Metoda aerozolowa syntezy nanoproszków opiera się na termochemicznej konwersji mgły wytworzonej przy użyciu generatora aerozolu z ciekłych prekursorów. Metoda ta wykorzystuje nieskomplikowaną aparaturę oraz posiada możliwość sterowania wielkością cząstek mgły prekursora wprowadzanej do reaktora, a w konsekwencji – kontroli rozmiarów cząstek produktów stałych, zbieranych na filtrze u wylotu reaktora. Zastosowanie ciekłych prekursorów krzemoorganicznych do otrzymywania kompozytów typu C/SiC tą metodą pozwala na sterowanie składem produktów końcowych. Możliwe jest zwłaszcza kontrolowanie ilości nadmiarowego węgla w takich kompozytach. Jest to realizowane poprzez dodatek odpowiednich rozpuszczalników organicznych, będących prekursorem matrycy węglowej.

W pracy przedstawiono wyniki badań, dotyczące głównie materiałów nanoproszkowych C/SiC, otrzymywanych w dwuetapowym procesie syntezy aerozolowej oraz omówiono ich właściwości w oparciu o wyniki badań termogravimetrycznych TGA/DTA oraz dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla proszków i obserwacji mikroskopowych SEM.

Zalety metody aerozolowej:

- nieskomplikowana aparatura oraz zautomatyzowanie procesu;
- otrzymywanie produktów o szerokim spektrum właściwości:
 - można otrzymywać zarówno proszki o morfologii sferycznej w postaci pustych sfer jak również materiały o dużej gęstości,
 - możliwość otrzymywania materiałów wieloskładnikowych o zróżnicowanej wielkości cząstek,
 - możliwość kształtowania składu produktów złożonych,
- prowadzenie procesu w różnych atmosferach gazowych i określonych zakresach temperatur.

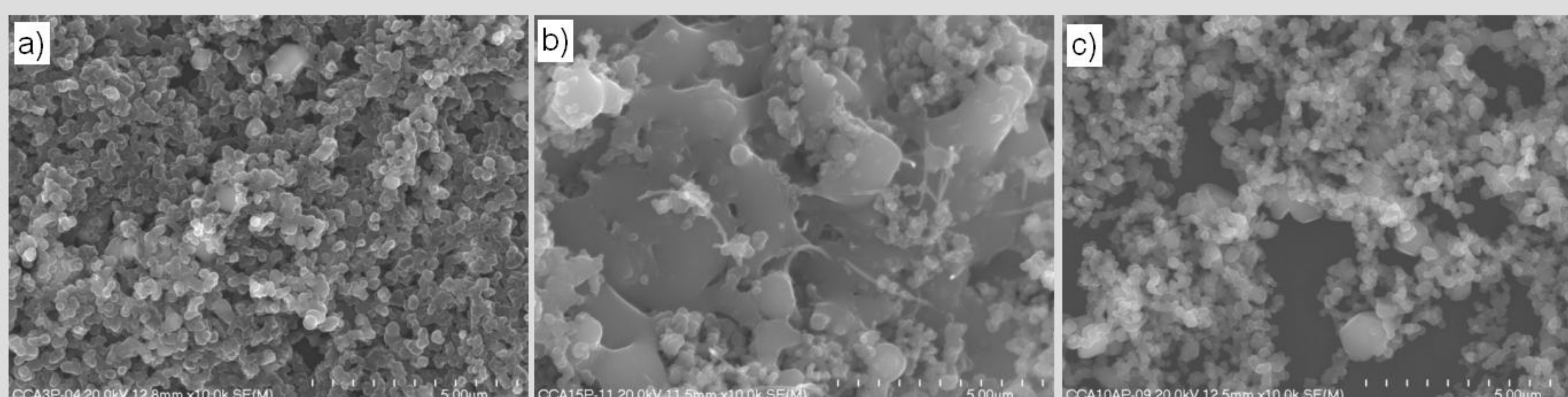
Prekursory

Krzemoorganiczne związki ciekłe lub ich roztwory o niskiej lepkości, dające się łatwo aerosolować (heksametylodysiloksan $[(CH_3)_3Si]_2O$ - HMDS, tetrametoksylan $Si(OCH_3)_4$ - TMOS, etanolowy roztwór polidimetylosiloksanu $[-O-Si(CH_3)_2-]_n$ - EtOH/PDMS).

Otrzymywanie nanoproszków

Etap pierwszy – generacja proszków surowych: wytworzony w generatorze w temperaturze otoczenia aerozol transportowany jest w strumieniu obojętnego gazu (Ar) do rurowego reaktora ceramicznego, nagrzanego do odpowiedniej temperatury, a uzyskane produkty proszkowe są zbierane na filtrze u wylotu reaktora.

Etap drugi – dodatkowa piroliza: surowy proszek z pierwszego etapu poddawany jest często dodatkowej pirolizie celem dokończenia pożądanych przemian chemicznych, co w badanych układach połączone jest zwykle z usunięciem resztek związanego tlenu na drodze karbotermicznej redukcji z udziałem nadmiarowego węgla.



Po pirolizie w temp. 1650 °C i w atm. argonu wyjściowa sferyczna morfologia cząstek zostaje zachowana w przypadku układów EtOH/PDMS (a) i HMDS (c); pojawiają się jednak wtedy stosunkowo duże kryształy o dobrze rozwiniętych ścianach. W przypadku układu TMOS (b) można zaobserwować obecność fazy o nieregularnych kształtach, wskazującą na częściowe upłynnienie/miękniecie składnika(ów) przed resolidacją.

Wnioski

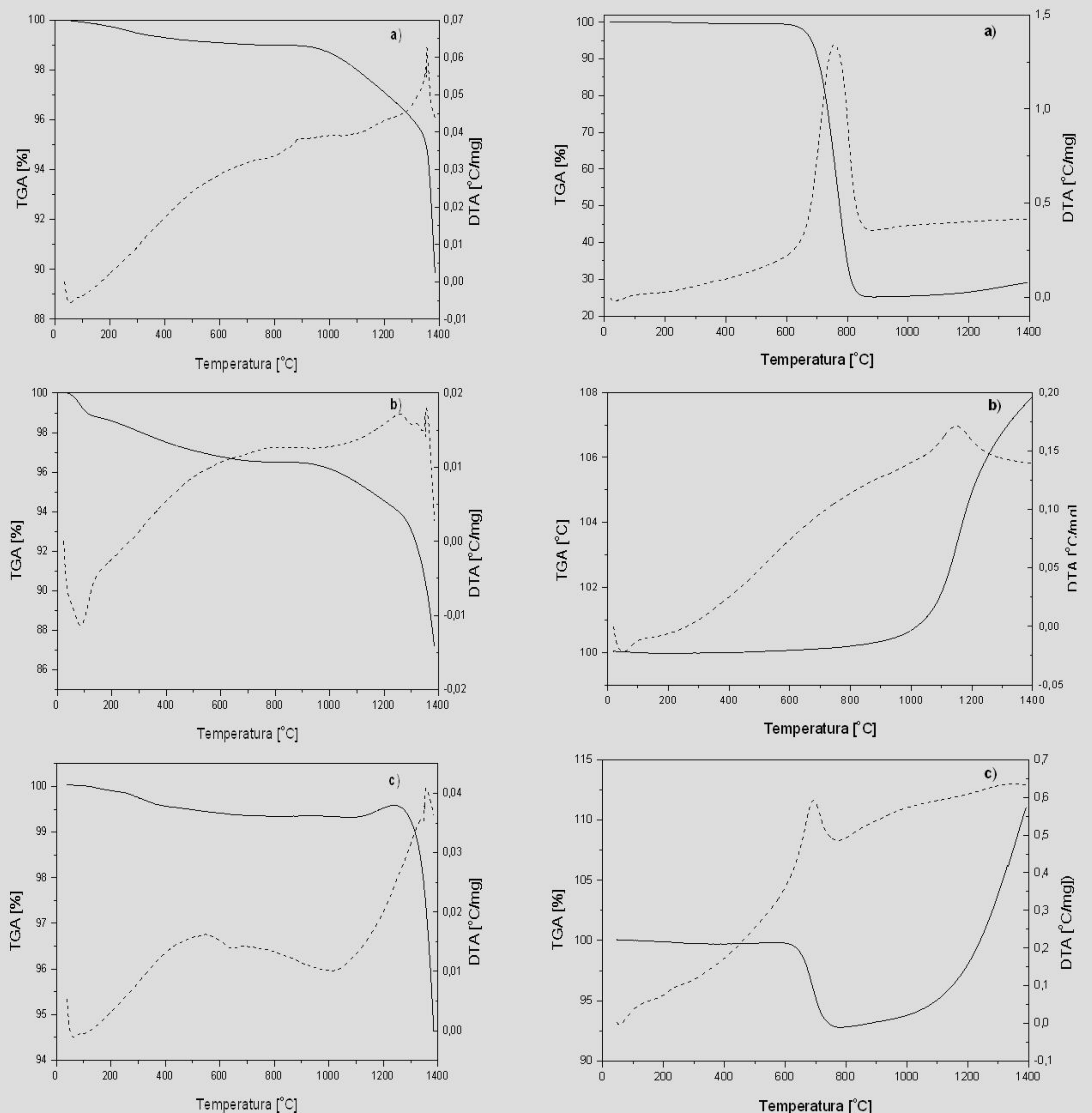
Dwuetapowa metoda syntezy aerozolowej okazała się przydatna do otrzymywania różnych nanokompozytów proszkowych zawierających C, SiC i niekiedy również SiO_2 zarówno używając czystych, ciekłych prekursorów krzemoorganicznych jak też ich alkoholowych roztworów.

Po końcowej pirolizie w 1650 °C w atmosferze argonu otrzymano (i) z etanolowego roztworu polidimetylosiloksanu - kompozyt C/SiC, (ii) z tetrametoksylanu - kompozyt złożony z SiC i nie w pełni przereagowanej krzemionki, (iii) natomiast z heksametylodysiloksanu - czysty SiC. Główną fazą węgla krzemowego w otrzymanych produktach był regularny polityp β -SiC.

Otrzymane proszki składały się głównie z cząstek kulistych, a więc o morfologii ukształtowanej w pierwszym etapie syntezy aerozolowej w temp. 1200 °C; taka morfologia uległa nieznacznym tylko zmianom podczas dodatkowej pirolizy w temp. 1650 °C w atmosferze argonu.

Z punktu widzenia otrzymywania materiałów kompozytowych C/SiC użycie niektórych prekursorów zawierających w swej strukturze względnie duże ilości tlenu wymaga w pierwszym etapie generacji proszków dodatkowego źródła węgla dla zajścia efektywnej karbotermicznej redukcji połączeń krzemotlenowych, np. węgla wprowadzonego w postaci odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego.

Wyniki badań



Wyniki analizy termogravimetrycznej TGA/DTA w atmosferze helu dla surowych proszków uzyskanych z układów:

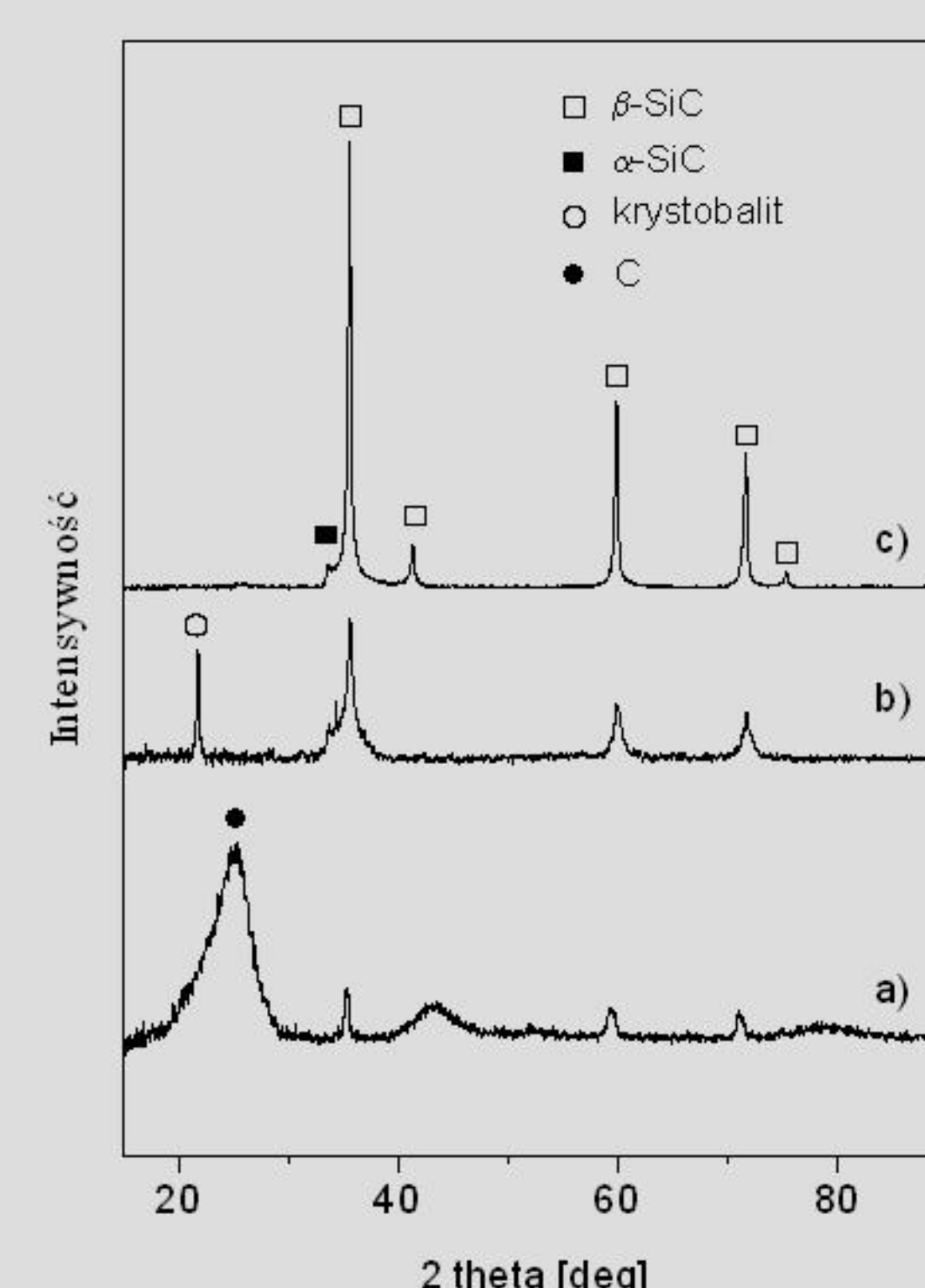
a) EtOH/PDMS, b) TMOS, c) HMDS.

Wyraźna zmiana masy dla produktu (c) następująca dopiero powyżej 1200 °C wiąże się z faktem, że już w tym proszku z pierwszego etapu pojawiał się uporządkowany krystalicznie trwały SiC. W pozostałych dwóch surowych proszkach zmiany masy zaczynają się już w temp. około 1000 °C i związane są z konwersją termochemiczną proszków z wydzieleniem się produktów gazowych.

Wyniki analizy termogravimetrycznej TGA/DTA w atmosferze syntetycznego powietrza dla finalnych proszków uzyskanych z układów:

a) EtOH/PDMS, b) TMOS, c) HMDS.

Proszki otrzymane z układów EtOH/PDMS (a) i HMDS (c) charakteryzują się podobną odpornością na utlenianie, związaną z obecnością nadmiarowego węgla i jego spalaniem z ubytkiem masy próbki począwszy od temp. ok. 600 °C. Wyraźne utlenianie proszku z układu TMOS (b) zachodzi dopiero od temp. ok. 1100 °C i dotyczy spalania jedynego składnika SiC do SiO_2 z przyrostem masy próbki.



Wyniki badań dyfrakcyjnych XRD dla finalnych proszków uzyskanych z układów:

- a) EtOH/PDMS (węgiel krzemowy i słabo uporządkowany krystalicznie nadmiarowy węgiel),
- b) TMOS (węgiel krzemowy i nie w pełni przereagowana krzemionka),
- c) HMDS (węgiel krzemowy).