

KONTROLOWANIE SKŁADU NANOKOMPOZYTÓW C/SiC OTRZYMYWANYCH METODĄ AEROZOLOWĄ

Cezary Czosnek^a, Bartosz Handke^b, Jerzy F. Janik^a

Akademia Górniczo-Hutnicza, (a) Wydział Energetyki i Paliw, (b) Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;

* czosnek@agh.edu.pl

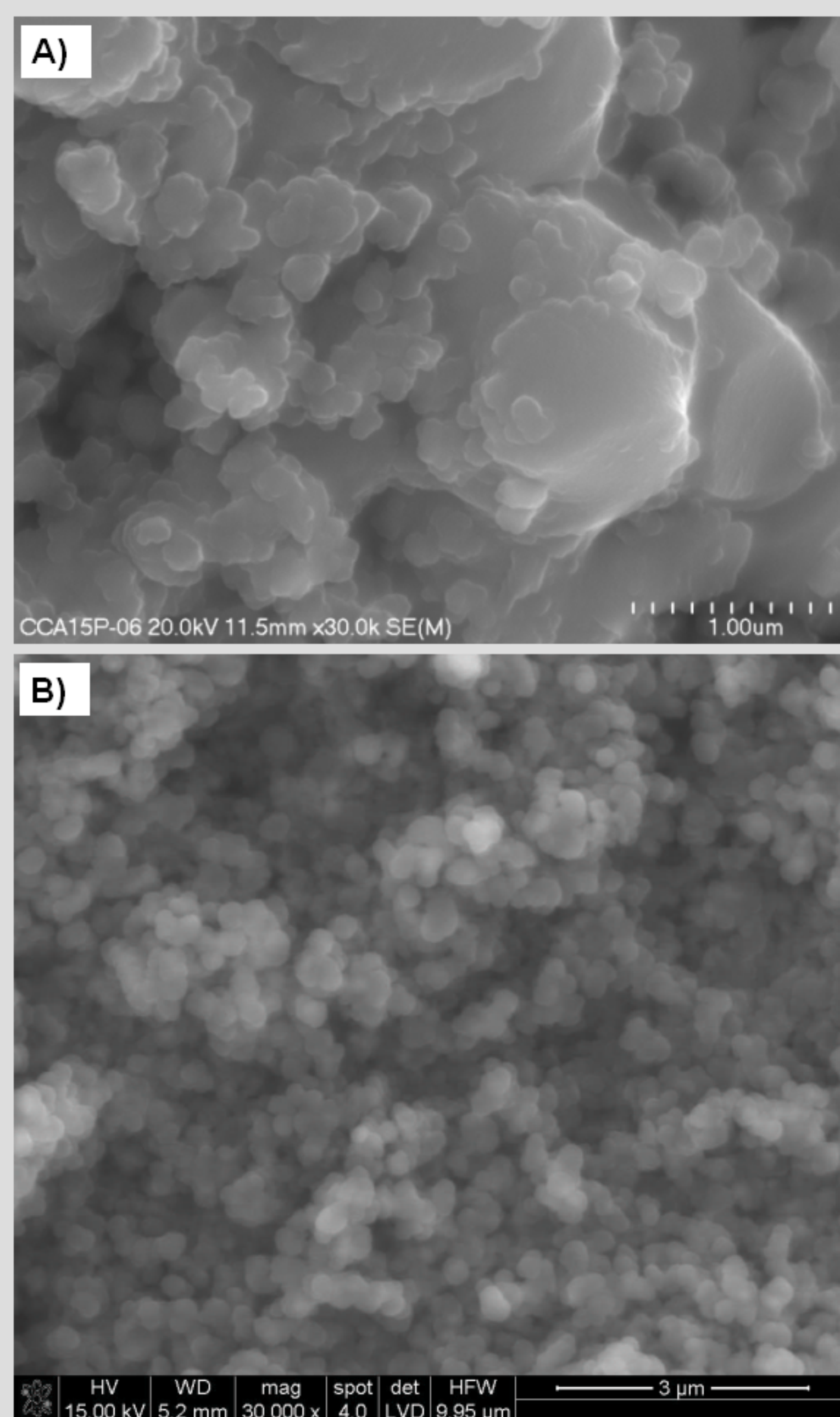
Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań, dotyczących wytwarzania nanomateriałów kompozytowych C/SiC dwuetapową metodą aerozoloną z wykorzystaniem czterech związków krzemorganicznych o różnym stosunku atomowym węgla do tlenu w cząsteczce. Surowe proszki, wytworzone w pierwszym etapie procesu na drodze pirolizy mgły aerozolowej ciekłego prekursora w atmosferze gazu obojętnego, poddawano dodatkowej pirolizie, podczas której następowało dokończenie pożądanych przemian termochemicznych. Przedmiotem badań były produkty finalne po drugim etapie pirolizy w temperaturze 1650 °C.

Prekursory

Tetrametoksylan (TMOS), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, C:O=4:4
Tetraetoksylan (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, C:O=8:4
Metylotrimetoksylan (MTMOS), $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, C:O=4:3
Trimetoksymetylosilan (TEOMS), $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, C:O=7:3

Wyniki badań



Przykładowe obrazy SEM proszków z metody aerozolowej po drugim etapie pirolizy w temp. 1650 °C:

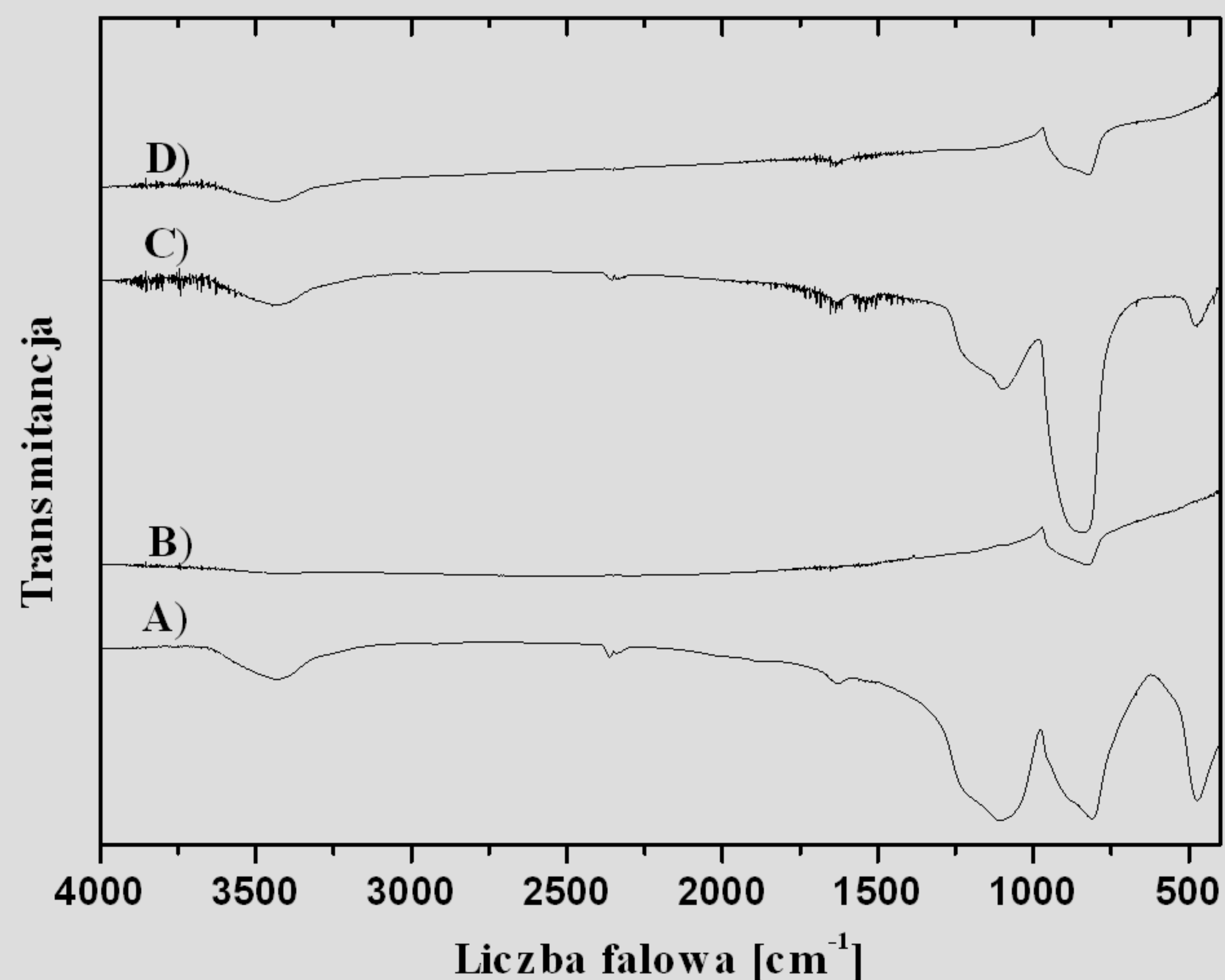
A) TMOS – obserwuje się fazę stałą o nieregularnych kształtach wskazującą na częściowe topienie się jednego ze składników podczas pirolizy przed resolidacją.

B) TEOS – obserwuje się sferoidalną morfologię cząstek typową dla metody aerozolowej, która w większości przypadków zostaje zachowana po dodatkowej pirolizie.

Otrzymywanie nanoproszków

Etap pierwszy – generacja proszków surowych: wytworzony w generatorze w temperaturze otoczenia aerosol transportowany był w strumieniu obojętnego gazu (Ar) do rurowego reaktora ceramicznego, nagrzanego do odpowiedniej temperatury, a uzyskane produkty proszkowe były zbierane na filtrze u wylotu reaktora. Generację proszków w tym etapie prowadzono w temperaturze 1200 °C.

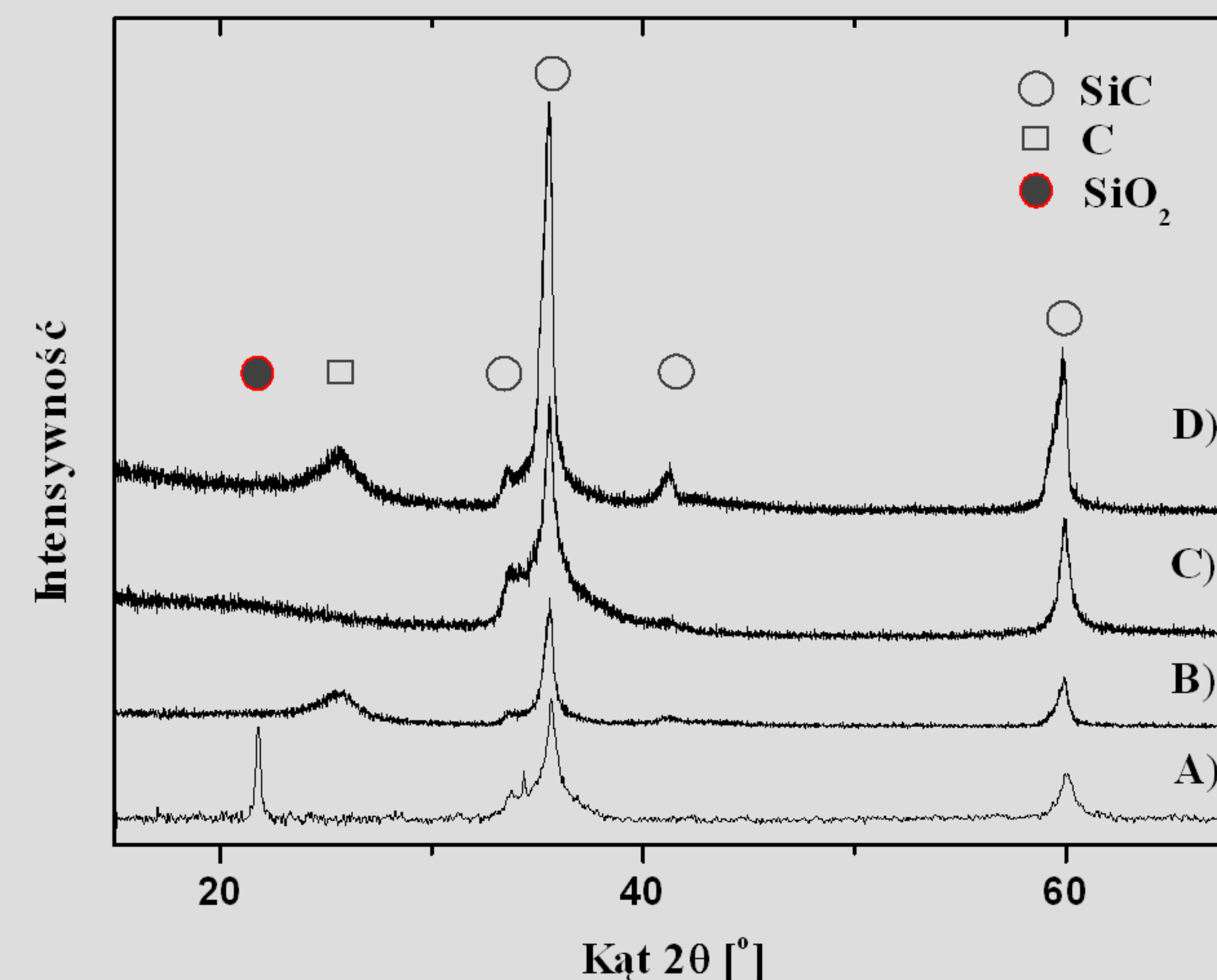
Etap drugi – dodatkowa piroliza: surowy proszek z pierwszego etapu poddano dodatkowej pirolizie celem dokończenia pożądanych przemian chemicznych, co w badanych układach połączone jest zwykle z usunięciem resztek związanego tlenu na drodze karbotermicznej redukcji z udziałem nadmiarowego węgla.



Wyniki badań FT-IR dla proszków po drugim etapie pirolizy w temp. 1650 °C:

A) TMOS, C) MTMOS. Pasma absorpcyjne przy ok. 850 cm^{-1} i ok. 1100 cm^{-1} wskazują tam na obecność wiązań, odpowiednio, Si-C oraz Si-O;

B) TEOS, D) TEOMS. Pasma absorpcyjne przy około 850 cm^{-1} wskazuje tam na obecność wiązań Si-C; brak jest pasma przy ok. 1100 cm^{-1} .



Wyniki badań dyfrakcyjnych XRD dla proszków po drugim etapie pirolizy w temp. 1650 °C:

A) TMOS (węgiel krzemowy SiC i uporządkowana krystalicznie krzemionka SiO_2),
B) TEOS (węgiel krzemowy SiC i słabo uporządkowany węgiel),
C) MTMOS (węgiel krzemowy SiC),
D) TEOMS (węgiel krzemowy SiC i słabo uporządkowany węgiel).

Wnioski

Po końcowej pirolizie w 1650 °C w atmosferze argonu otrzymano: (i) z tetrametoksylanu i metylotrimetoksylanu - kompozyt złożony z SiC i nie w pełni przereagowanej krzemionki SiO_2 oraz (ii) z tetraetoksylanu i trietoksymetylosilanu - kompozyt C/SiC. Główną fazą węgla krzemowego w produktach był regularny polityp β -SiC.

Otrzymane proszki po pierwszym etapie syntezy składały się głównie z cząstek kulistych; po drugim etapie morfologia proszków nie uległa większej zmianie w przypadku tetraetoksylanu, metylotrimetoksylanu i trietoksymetylosilanu. W przypadku tetrametoksylanu zaobserwowano stałą fazę o nieregularnych kształtach, co sugeruje topienie się jednego ze składników podczas dodatkowej pirolizy.

Pomimo, że we wszystkich zastosowanych prekursorach stosunek węgla do tlenu jest teoretycznie wystarczający dla usunięcia tego ostatniego z układu (w postaci gazowych CO/CO_2), to jednak charakter ubocznych przemian zachodzących w trakcie pierwszego etapu syntezy (m.in. tworzenie lekkich węglowodorów) powodował stopniową zmianę tego stosunku na niekorzyść węgla w przypadku tetrametoksylanu, a w mniejszym stopniu w przypadku metylotrimetoksylanu. Z punktu widzenia otrzymywania materiałów kompozytowych C/SiC użycie tych prekursorów wymaga w pierwszym etapie dodatkowego źródła węgla dla przebiegu efektywnej karbotermicznej redukcji wiązań Si-O, np. węgla wprowadzonego w postaci odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego.