

CEZARY CZOSNEK*

Materiały węglowe modyfikowane nanokrystalicznym węglikiem krzemu SiC

Słowa kluczowe

Węglik krzemu SiC, węgiel, synteza aerozolowa, kompozyty

Streszczenie

W wielu zastosowaniach tradycyjne materiały węglowe wymagają modyfikacji, prowadzącej do poprawy ich właściwości, co osiągnąć można np. poprzez stosowanie odpowiednich dodatków uszlachetniających. Jednym ze sposobów jest wprowadzanie krzemu lub jego związków do mieszaniny surowców węglowych i obróbka termiczna złożonego układu prekursorów. Powstający w takich warunkach SiC poprawia właściwości uzyskanych kompozytowych materiałów C/SiC.

W pracy przedstawiono wyniki badań, dotyczące kompozytowych materiałów C/SiC, otrzymywanych w dwu-etapowym procesie syntezy aerozolowej oraz omówiono ich właściwości głównie w oparciu o wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej XRD i termogravimetrycznych TGA.

Wprowadzenie

Wytwarzanie kompozytowych materiałów C/SiC na drodze koprolizy prekursorów matrycy węglowej z dodatkiem mikrokryształicznych ziaren SiC może prowadzić do produktu z określonymi wadami struktury. Wady takie w postaci spękań i rozwarstwień mogą występować zwłaszcza na granicy faz i mogą mieć związek z różnicami właściwości termicznych faz składowych (Czosnek 2003).

* Dr inż., Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

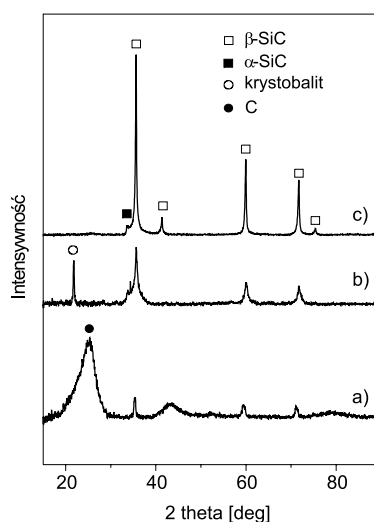
Pośród kilku metod modyfikacji właściwości materiałów węglowych należy wymienić nasycanie stopionym krzemem, powierzchniową modyfikację metodą CVD, czy wprowadzanie krzemu lub jego związków do mieszaniny surowców węglowych z następującą po tym pirolizą takiego układu. W dotychczasowych pracach autor prowadził badania dotyczące modyfikacji materiałów węglowych drogą koprolyzy paku węglowego z nieorganicznymi (Czosnek i in. 2002) oraz organicznymi związkami krzemu (Czosnek i in. 2002; Czosnek i in. 2004). W efekcie pirolizy odpowiednich mieszanin uzyskiwano zmodyfikowany materiał węglowy o różnych właściwościach, zależnych od zastosowanego prekursora krzemowego i warunków preparacji. Nieco innym podejściem do problematyki otrzymywania kompozytowych materiałów C/SiC jest ich otrzymywanie przy wykorzystaniu aerozolowej metody syntezy. W metodzie tej jako substraty mogą być użyte związki krzemooorganiczne w postaci ciekłej. Głównymi zaletami tej metody są między innymi nieskomplikowana aparatura czy możliwość kontroli wielkości cząstek produktów proszkowych poprzez sterowanie wielkością wyjściowych kropelek aerozolu. Ponadto, z uwagi na stosowanie ciekłych substratów, możliwe jest zastosowanie układu prekursora z odpowiednim rozpuszczalnikiem organicznym będącym prekursorem matrycy węglowej, co pozwala na sterowanie składem produktów końcowych. W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące nanokompozytowych proszków C/SiC, otrzymanych metodą aerozolową z wybranych prekursorów krzemooorganicznych. Na podstawie wyników badań dyfrakcji rentgenowskiej XRD i termogravimetrycznych TGA oraz analizy zawartości węgla omówiono właściwości otrzymanych produktów.

1. Część eksperymentalna

Jako substraty do otrzymywania materiałów proszkowych wykorzystano krzemooorganiczne prekursory ciekłe, których właściwości reologiczne pozwalały na wytworzenie z nich mgły aerozolowej. Zastosowano czysty heksametylodisiloksan $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$, czysty tetrametoksylsilan $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ oraz olej silikonowy (polimer siloksanowy) $[-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]_n$, ten ostatni w układzie z etanolem. Zestaw aparatury do wytwarzania proszków zawierał generator aerozolu połączony z ceramicznym reaktorem rurowym oraz przyłączony do wylotu reaktora rurowego filtr nylonowy. Reaktor ceramiczny umieszczony był w piecu ogrzanym do temperatury 1200°C . Wytworzona w generatorze mgła transportowana była w strumieniu argonu do gorącej strefy reaktora, a wytworzone cząstki stałe półproduktu były zbierane na filtrze. Uzyskane w ten sposób surowe proszki z pierwszego etapu były następnie poddawane dodatkowej pirolizie w temperaturze 1650°C przez 1 godzinę w atmosferze przepływającego argonu. Otrzymane proszki badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla proszków oraz analizy termogravimetrycznej TGA. Oznaczono w nich także zawartość wolnego (nadmiarowego) węgla na podstawie ubytku masy próbki po jej zachowawczym utlenieniu w temperaturze 700°C .

2. Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1 przedstawiono zbiorcze wyniki badań metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich XRD dla proszków po końcowej pirolizie w temperaturze 1650°C w atmosferze argonu. Na rysunku zaznaczono graficznie piki dyfrakcyjne odpowiadające zidentyfikowanym fazom krystalicznym. Kolejne dyfraktogramy reprezentują: a – proszek uzyskany z układu etanol/polimer siloksanowy, b – proszek z tetrametoksyilanu, c – proszek z heksametylodisiloksanu. Przedstawione wyniki wskazują, że badane proszki zawierają krystaliczną fazę SiC, głównie jego odmianę regularną β -SiC i ewentualnie inne składniki, zależnie od wyjściowego prekursora. W przypadku produktu uzyskanego z układu etanol/polimer siloksanowy (dyfraktogram a), oprócz stosunkowo małej ilości regularnej odmiany węgla krzemu charakteryzującego się krystalitami o średnich rozmiarach około 9 nm, obserwuje się także obecność słabo uporządkowanych turbostratycznych struktur węgla, o czym świadczą szerokie piki dyfrakcyjne w zakresie kątów 2 theta około 26, 43 i 80°. Analiza wolnego węgla w tym proszku potwierdziła jego znaczną zawartość na poziomie 73,5% wag. Pochodzi on głównie z pirolizy rozpuszczalnika etanolowego na etapie generacji surowego proszku. Produkt otrzymany z czystego tetrametoksyilanu (dyfraktogram b) zawiera głównie regularną odmianę węgla krzemu β -SiC i mniejszą ilość odmiany heksagonalnej α -SiC, a dodatkowo także pewną ilość SiO₂ w postaci krystobalitu. Nie obserwuje się natomiast w tym przypadku dyfrakcji związanych z obecnością uporządkowanego węgla, zaś analiza ilości wolnego węgla w tym układzie, wykazuje zawartość C na poziomie poniżej 1% wag. Obecność SiO₂ w produkcie po pirolizie w temperaturze 1650°C wskazuje na niedobór



Rys. 1. Wyniki badań dyfrakcyjnych XRD dla proszków uzyskanych z układów a) etanol/polimer siloksanowy, b) tetrametoksyilan, c) heksametylodisiloksan

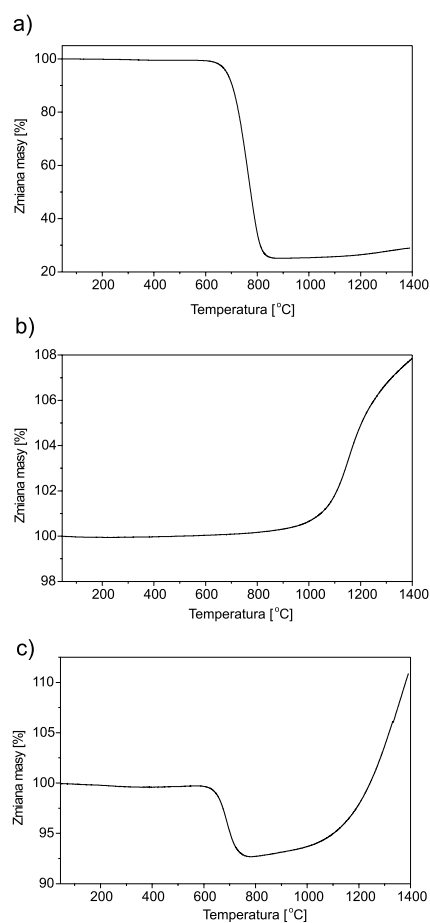
Fig. 1. XRD patterns of powders prepared from the systems a) ethanol/poly(dimethylsiloxane), b) tetramethoxysilane, c) hexamethyldisiloxane

określonego nadmiaru pierwiastka C, koniecznego dla zapewnienia na tym etapie przebiegu karbotermicznej redukcji produktów pośrednich (SiO_2 i/lub SiO_xC_y), tworzących się z prekursora w pierwszym etapie (Czosnek i in. 2007).

Dyfraktogram c na rysunku 1 przedstawia wyniki badania dla produktu otrzymanego z czystego heksametylodysiloksanu. Pik o najwyższej intensywności w zakresie kąta $2\theta = 35^\circ$ odpowiada regularnej odmianie β -SiC o średnim rozmiarze krystalitów około 32 nm. Ponadto zidentyfikowano także nieznaczną ilość odmiany heksagonalnej α -SiC. Nie obserwuje się natomiast w tym układzie dyfrakcji odpowiadających uporządkowanej krystalicznie formy węgla, jak to miało miejsce w przypadku układu etanol/polimer siloksanowy. Jednocześnie analiza obecności wolnego węgla wykazała jego zawartość na poziomie 7,7% wag., co może wskazywać, iż pierwiastek C występuje w tym układzie w postaci nieuporządkowanej krystalicznie.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki pomiarów termogravimetrycznych TGA przeprowadzonych w atmosferze powietrza dla omawianych produktów. W przypadku produktu otrzymanego z układu etanol/polimer siloksanowy (rys. 2a) można zaobserwować charakterystyczny, znaczny ubytek masy w zakresie temperatur 600–800°C, który związany jest z utlenianiem się wolnego węgla. Powyżej temp. 800°C nie obserwuje się znaczących zmian masy i dopiero po przekroczeniu temperatury około 1200°C można zauważyć nieznaczny przyrost masy próbki. Taki efekt związany jest najpewniej z utlenianiem powierzchni ziaren SiC do krzemionki w zastosowanych warunkach. Znaczny ubytek masy badanego materiału podczas utleniania w temperaturach poniżej 800°C koreluje tu z dużą zawartością wolnego węgla (73,5% wag.). Wyniki przedstawione na rysunku 2b dotyczą produktu otrzymanego z tetrametoksyilanu i wskazują, że materiał ten charakteryzuje się dość dużą odpornością termochemiczną w atmosferze powietrza. W temperaturach poniżej 1000°C nie następują znaczące zmiany masy. Wyniki TGA dla proszku otrzymanego z tetrametoksyilanu, w odróżnieniu od pozostałych produktów, nie pokazują charakterystycznego ubytku masy w zakresie temperatur 600–800°C, związanego z utlenianiem w tych warunkach nadmiarowego węgla. Nie jest to zaskoczeniem, jeśli uwzględnić wyniki badań XRD dla tego materiału oraz zawartość wolnego węgla wynoszącą poniżej 1% wag. Badania XRD wykazały w tym materiale obecność SiC oraz SiO_2 w postaci krystalitu, czyli składników inertnych w tych warunkach. Wyraźny wzrost masy badanej próbki obserwowany po przekroczeniu temperatury 1000°C związany jest z utlenianiem ziaren SiC do SiO_2 . Jest to zrozumiałe, jeśli porówna się masy molowe SiC (40,1) oraz SiO_2 (60,1).

Na rysunku 2c przedstawiono wyniki pomiarów termogravimetrycznych dla proszku otrzymanego z heksametylodysiloksanu. Można tu zaobserwować pewne podobieństwa do poprzednich produktów. W tym przypadku obserwuje się wyraźny ubytek masy w zakresie temperatur około 600–750°C, związany z utlenianiem obecnego w tym produkcie wolnego węgla, chociaż tutaj ubytek masy jest znacznie mniejszy niż w przypadku proszku otrzymanego z układu etanol/polimer siloksanowy. Po przekroczeniu temperatury 1000°C, podobnie jak w poprzednich przypadkach, następuje wyraźny wzrost masy, związany z utlenianiem SiC do krzemionki.



Rys. 2. Wyniki analizy termograwimetrycznej TGA dla proszków uzyskanych z układów
a) etanol/polimer siloksanowy, b) tetrametoksylian, c) heksametyldisiloksan

Fig. 2. Thermogravimetric analysis of powders obtained from the systems
a) ethanol/poly(dimethylsiloxane), b) tetramethoxysilane, c) hexamethyldisiloxane

Na uwagę zasługuje porównanie wyników niskotemperaturowego oznaczenia zawartości wolnego węgla z wynikami analizy termogravimetrycznej. W przypadku układu etanol/polymer zmiana masy próbki związana ze skokowym utlenianiem węgla do temperatury 800°C metodą TGA (rys. 2a) wynosi około 75% wag, podczas gdy zawartość wolnego węgla oznaczona metodą utleniania niskotemperaturowego w temperaturze 700°C wynosi 73,5% wag. Dla proszku otrzymanego z heksametyldisiloksanu analiza termogravimetryczna w zakresie zmian masy związanych z wyraźnym utlenianiem do temperatury około 750°C (rys. 2c) wykazała ubytek na poziomie 7,5% wag., zaś oznaczenie zawartości wolnego węgla dało podobny wynik 7,7% wag. Z kolei zawartość wolnego węgla dla proszku otrzymanego z tetrametoksylianu wynosi poniżej 1% wag., zaś analiza termogravimetryczna dla tego układu (rys. 2b) nie wykazała istotnych zmian masy w omawianym zakresie temperatur.

Uwzględniając różne warunki doświadczalne w jakich przeprowadzono analizy, można stwierdzić, że otrzymane wyniki są bardzo bliskie i nadzwyczaj spójne, co świadczy o wiarygodności i komplementarności obu metod.

Porównując wyniki z rysunków 2a i 2c można zauważyć, że zmiana masy związana z utlenianiem węgla w produkcie z heksametylodisiloksanu (rys. 2c) zachodzi w zakresie nieco niższych temperatur w porównaniu z proszkiem powstałym z układu etanol/polimer siloksanowy (rys. 2a). Nie jest to jedynie efekt wynikający z różnic w zawartości wolnego węgla w obu materiałach. Wyjaśnienia tego faktu można upatrywać przede wszystkim w uporządkowaniu struktury krystalicznej pierwiastka C w tych produktach. Materiał węglowy charakteryzujący się bardziej uporządkowaną strukturą krystaliczną powinien wykazywać wyższą odporność na utlenianie od materiału słabo uporządkowanego krystalicznie lub nie posiadającego takiego uporządkowania. Występowanie różnic w uporządkowaniu pierwiastka C w obu produktach potwierdzają wyniki badań XRD przedstawione na rysunku 1. Węgiel zidentyfikowany w proszku z układu etanol/polimer siloksanowy wykazuje pewne uporządkowanie krystaliczne (piki dyfrakcyjne w zakresie kątów 2 theta około 26, 43 i 80° na rys. 1a), podczas gdy w proszku otrzymanym z heksametylodisiloksanu badania XRD nie wykazały obecności fazy krystalicznej węgla, pomimo jego obecności potwierdzonej na podstawie analizy zawartości wolnego węgla. Warto zwrócić uwagę, że brak dyfrakcji pochodzących od danej fazy w badanym układzie nie oznacza jej braku w ogóle. W przypadku obecności fazy amorficznej lub słabo uporządkowanej, może ona być poza granicami wykrywalności metodą XRD, lub też pojawiają się bardzo szerokie piki o niewielkiej intensywności w zakresie tła pomiarowego.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań dyfrakcyjnych XRD i termogravimetrycznych TGA oraz analiz na zawartość wolnego węgla dla proszków uzyskanych metodą aerozoluową z różnych ciekłych związków krzemoorganicznych. Wyniki przedyskutowano w aspekcie występujących faz krystalicznych i nadmiarowego węgla. Badane produkty różniły się odpornością termochemiczną w powietrzu, zależnie od zastosowanego do ich syntezy prekursora krzemoorganicznego. 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, np. wprowadzanego w postaci odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego. Dodatkowy węgiel jest konieczny dla zapewnienia całkowitego przebiegu karbotermicznej redukcji tlenowych struktur prekursora krzemowego, wiodącej do SiC podczas drugiego etapu pirolizy jak i stanowi nadmiarowy węgiel w układzie kompozytowym C/SiC.

LITERATURA

- Czosnek C., 2003 – Przemiany krzemu i jego związków podczas pirolizy z pakim w aspekcie modyfikacji właściwości karbonizatów, praca doktorska, AGH, Kraków.
- Czosnek C., Janik J. F., Kluska S., 2007 – Aerosol-assisted synthesis of SiC-based nanopowders from organosilicon precursor systems, *Materials Science-Poland*, przyjęty do druku.
- Czosnek C., Janik J. F., Olejniczak Z., 2002 – Silicon carbide modified carbon materials. Formation of nanocrystalline SiC from thermochemical processes in the system coal tar pitch/poly(carbosilane), *Journal of Cluster Science*, 13(4), 487.
- Czosnek C., Ratuszek W., Janik J.F., Olejniczak Z., 2002 – XRD and ^{29}Si MAS NMR spectroscopic studies of carbon materials obtained from pyrolyses of a coal tar pitch modified with various silicon bearing additives, *Fuel Processing Technology* 79 (3), 199.
- Czosnek C., Wolszczak J., Drygaś M., Góra M., Janik J.F., 2004 – Nano-SiC implantation into the structure of carbon/graphite materials made by pyrolysis (carbonization) of the precursor system coal tar pitch/poly(dimethylsiloxane), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 647.

CEZARY CZOSNEK

NANO-SiC MODIFIED CARBON MATERIALS

Key words

Silicon carbide SiC, carbon, aerosol synthesis, composites

Abstract

In many applications, traditional carbon materials require appropriate modifications to improve their properties by applying various additives. One way of modification is the introduction of elemental silicon or its compounds to raw carbon materials and subsequent heat treatment of such composite systems. The synthesized SiC improves the properties of the resulting C/SiC composite materials.

In this paper, the preparation of C/SiC materials by the two-stage aerosol method is described and their properties based mainly on the XRD and TGA determinations are discussed.

