

Teresa Gumuła¹, Stanisław Błazewicz²

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
e-mail: tgumula@agh.edu.pl, blazew@agh.edu.pl

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE KOMPOZYTÓW C/Si-C-O I C/SiC OTRZYMANÝCH Z PREKURSÓRÓW POLIMEROWYCH

Celem pracy było zbadanie przewodnictwa cieplnego oraz odporności na utlenianie nowych materiałów kompozytowych o osnowie ceramicznej, powstałej w wyniku pirolitycznej konwersji polimeru krzemooorganicznego. Elementem wzmacniającym kompozytów były włókna węglowe. W doświadczeniach, jako substraty osnowy ceramicznej, wykorzystano cztery rodzaje dostępnych na rynku tanich żywic polisiloksanowych. Podstawowa charakterystyka żywic została przedstawiona w tabeli 1. Kompozyty o jednokierunkowym ułożeniu włókien (1D) otrzymywano metodą ciekłej impregnacji. Następnie kompozyty obrabiano cieplnie w atmosferze ochronnej argonu do 1000°C w celu otrzymania kompozytów C/Si-C-O (włókno węglowe/oksywęglík krzemu) i do 1700°C w celu otrzymania kompozytów C/SiC (włókno węglowe/węglík krzemu). Charakterystykę otrzymanych kompozytów przedstawiono w tabeli 2. Współczynnik przewodnictwa cieplnego kompozytów wyznaczany był przy wykorzystaniu metody porównywania przepływu ciepła przez próbkę wzorcową i badaną. Schemat urządzenia przeznaczonego do pomiaru przewodnictwa cieplnego przedstawiono na rysunku 1. Odporność na utlenianie określano na podstawie pomiaru strat masy próbek utlenianych w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C w czasie 2 godzin. Badania mikrostruktury przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL 5400 (SEM), współpracującego z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego LINK AN 10000 (EDS). Rysunek 2 uwiadcza wpływ ciśnienia sieciowania na przewodnictwo cieplne badanych kompozytów. Kompozyty C/Si-C-O sieciowane przy wyższym ciśnieniu mają wyższe wartości przewodnictwa cieplnego w porównaniu do kompozytów C/Si-C-O sieciowanych przy ciśnieniu o niższej wartości - im wyższe ciśnienie sieciowania, tym lepszy kontakt pomiędzy włóknami i osnową, i w konsekwencji - wyższe wartości przewodnictwa cieplnego. Identyczna zależność występuje w przypadku kompozytów C/SiC (rys. 2). Kompozyty C/Si-C-O sieciowane przy takim samym ciśnieniu jak kompozyty C/SiC mają wyższe przewodnictwo cieplne (rys. 2). Wpływ porowatości na przewodnictwo cieplne kompozytów C/Si-C-O przedstawia rysunek 3. Rysunek ten potwierdza fakt, że przewodnictwo cieplne kompozytów spada ze wzrostem porowatości. Z uwagi na wielkość przewodnictwa cieplnego, mierzoną w kierunku równoległym do kierunku ułożenia włókien, zbadane kompozyty C/Si-C-O i C/SiC można uznać za materiały o średnich właściwościach izolacyjnych. Kompozyty C/Si-C-O charakteryzują się dość niską odpornością na utlenianie (rys. 4). Duże straty masy występujące podczas utleniania próbek kompozytów C/Si-C-O wynikają z utleniania się węgla z włókien węglowych oraz wolnego węgla zawartego w osnowach kompozytowych. Kompozyty C/SiC mają wyraźnie wyższą odporność na utlenianie w porównaniu do kompozytów C/Si-C-O (rys. 4). Przyczyną polepszenia odporności na utlenianie kompozytów C/SiC jest obecność na granicy faz włókno-osnowa warstwy ochronnej z węglika krzemu (rys. 5), powstałej w trakcie obróbki termicznej kompozytu. Mimo stosunkowo wysokiej porowatości kompozytów C/SiC (do 39% - tab. 2), dzięki obecności na powierzchni włókien węglowych warstwy ochronnej z węglika krzemu, kompozyty te zachowują znaczącą odporność na utlenianie. Warstwa ochronna z węglika krzemu powstaje podczas procesu rozkładu termicznego osnowy z oksywęglika krzemu, zachodzącego w temperaturze powyżej 1000°C głównie poprzez fazę gazową. Dowodem na to, że proces rozkładu zachodzi głównie poprzez fazę gazową, jest krystalizacja węglika krzemu w formie nanowłókien w porach kompozytów (rys. 5).

Słowa kluczowe: kompozyty ceramiczne, włókna węglowe, oksywęglík krzemu, węglík krzemu, właściwości cieplne, odporność na utlenianie

SELECTED THERMAL PROPERTIES OF C/Si-C-O AND C/SiC COMPOSITES OBTAINED FROM POLYMERIC PRECURSORS

The aim of this work was to investigate thermal conductivity and oxidation resistance of new ceramic matrix composites obtained by pyrolytic conversion of organosilicon polymer. Carbon fibres were used as reinforcement. As ceramic matrix substrates four types of cheap commercially available polysiloxane resins were used. The basic characteristic of the polysiloxane polymer precursors is presented in Table 1. Unidirectional reinforced composites (1D) were manufactured by liquid impregnation method. The composites were heat treated in an inert argon atmosphere up to 1000°C in order to obtain C/Si-C-O composites (carbon fibre/silicon oxycarbide) and up to 1700°C in order to obtain C/SiC composites (carbon fibre/silicon carbide). The characteristic of such obtained ceramic composites is shown in Table 2. Thermal conductivity of the composites were determined by comparison of heat flow by standard and investigated samples. The scheme of thermal conductivity testing set up is shown in Figure 1. Oxidation resistance was examined by mass losses of samples heated in air atmosphere at 600°C for 2 h. Microstructure of the composites was observed by scanning electron microscope JEOL 5400 (SEM) with EDS accessory (LINK AN 10000 microanalyzer). Figure 2 reveals the effect of curing pressure on thermal conductivity of investigated composites. The C/Si-C-O composites cured under higher pressure have higher values of thermal conductivity in comparison with C/Si-C-O composites cured under lower pressure - the highest curing pressure the better contact between fibres and matrix, and, as a consequence, higher thermal conductivity values. Similar dependence is observed for C/SiC composites (Fig. 2). C/Si-C-O composites cured under the same pressure as C/SiC composites demonstrate higher thermal conductivity (Fig. 2). The effect of porosity on thermal conductivity of various C/Si-C-O can be seen in Figure 3. This Figure confirms that thermal conductivity of composites decreases with increasing of porosity. From the point of view of thermal conductivity values, measured according to fibres axes, the C/Si-C-O and C/SiC composite samples demonstrate medium thermal properties as insulating materials. C/Si-C-O composites represent relatively low oxidation

¹ dr inż., ² prof. zw. dr hab. inż.

resistance (Fig. 4). High mass losses occurring during oxidation test of C/Si-C-O composites results from oxidation of carbon from carbon fibres and free carbon phase from composite matrices. C/SiC composites show distinctly higher oxidation resistance in comparison with C/Si-C-O composites (Fig. 4). The reason of higher oxidation resistance of C/SiC composites is the presence of silicon carbide protective layer on carbon fibres surface (Fig. 5), forming during heat treatment of composites. In spite of high porosity of C/SiC composites (up to 39% - Table 2), due to the presence of silicon carbide protective layer on carbon fibres, such composites exhibit relatively high oxidation resistance. Silicon carbide layer is formed during thermal decomposition of silicon oxycarbide matrix, occurring above 1000°C mainly by gas phase. An evidence, that the decomposition process occurs mainly by gas phase is crystallisation of silicon carbide in the form of nanofilaments (Fig. 5) in composite pores.

Keywords: ceramic matrix composites, carbon fibres, silicon oxycarbide, silicon carbide, thermal properties, oxidation resistance

WPROWADZENIE

Obszar zastosowań kompozytów ceramicznych wzmacnianych włóknami węglowymi dotyczy głównie przemysłu lotniczego, niemniej jednak w ostatnich latach są one coraz częściej stosowane w motoryzacji i kolejnictwie jako element cierny w konstrukcjach hamulcowych. Ich przydatność w tym obszarze zastosowań i przewaga parametrów użytkowych w porównaniu do materiałów konwencjonalnych, bazujących na metalach i stopach, wynika z korzystnego zestawu właściwości cieplnych i mechanicznych, posiadania niskiego ciężaru właściwego oraz ich stabilności chemicznej [1-6].

Obecnie szersze zastosowanie kompozytów ceramicznych wzmacnianych włóknami ograniczają trudności związane z opanowaniem technologii otrzymywania tych materiałów, a w szczególności uzyskiwaniem materiałów o powtarzalnych właściwościach, brakiem odpowiednich baz danych materiałowych oraz ciągle jeszcze stosunkowo wysokich kosztów ich wytworzenia [7-13].

Perspektywy szerszego wykorzystania kompozytów o osnowach ceramicznych, wzmacnianych włóknami, stwarzają tzw. preceramy - polimerowe prekursory ceramiczne, które drogą odpowiedniej obróbki cieplnej mogą zostać przetworzone w fazę ceramiczną [11-23]. W odniesieniu do klasycznych sposobów otrzymywania kompozytów o osnowach ceramicznych wykorzystanie preceramów pozwala uniknąć skomplikowanych procesów wytwarzania proszkowych surowców ceramicznych, formowania wyrobów i konieczności prowadzenia wysokotemperaturowego procesu, a więc jest ekonomiczne [8-13]. Sterując odpowiednio parametrami obróbki cieplnej, można otrzymać materiały o różnorodnej, kontrolowanej strukturze i mikrostrukturze - amorficznej, nanokrystalicznej lub krystalicznej. Pozwala to na wytwarzanie materiałów ceramicznych o wysokiej czystości, homogenicznych, o różnorodnych, niekiedy unikalnych właściwościach.

W literaturze jest wiele prac na temat wykorzystania związków krzemorganicznych, stosowanych już na skalę przemysłową jako prekursorów związków i kompozytów ceramicznych, mianowicie polikarbosilanów. W znacznie mniejszym stopniu dotyczy to wykorzysta-

nia polisiloksanów, a praktycznie brakuje informacji na temat wykorzystania tych ostatnich jako prekursorów

osnow ceramicznych zawierających włókno węglowe jako element zbrojący [14-16, 21-23].

Celem pracy było zbadanie przewodnictwa cieplnego oraz odporności na utlenianie nowego materiału kompozytowego o osnowie ceramicznej, powstałej w wyniku pirolitycznej konwersji krzemorganicznego polimeru, którego elementem wzmacniającym były włókna węglowe. Czynnikiem, który decydował o wyborze włókien węglowych jako elementu wzmacniającego, były ich właściwości mechaniczne oraz cena - włókna węglowe są kilkakrotnie tańsze od włókien ceramicznych, ponadto cena włókien węglowych w ostatnim czasie ciągle maleje. W doświadczeniach jako substraty osnowy ceramicznej wykorzystano dostępne na rynku tanie żywice polisiloksanowe.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Wykorzystano cztery rodzaje żywic polisiloksanowych, produkowanych przez zakłady "Lucebni zavody" (Kolin, Republika Czeska) i dostarczanych w formie roztworów, których rozpuszczalnikami są związki organiczne. Wcześniej prowadzone badania własne miały na celu ocenę różnic pomiędzy żywicami. Analizie poddano skład chemiczny żywic, wartość pozostałości ceramicznej po procesie obróbki termicznej - P_c (która jest jednym z istotnych kryteriów przydatności polimerowego substratu materiału ceramicznego) oraz zawartość wolnego węgla w P_c (którego obecność ma wpływ na odporność na utlenianie produktu ceramicznego) [20]. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Jako wzmocnienie stosowano włókna węglowe HTS 5131 (Tenax Fiber). Kompozyty o jednokierunkowym ułożeniu włókien (1D) otrzymywano metodą ciekłej impregnacji w następujący sposób: z włókien węglowych formowano taśmę, którą następnie przesycało roztworem żywicy polisiloksanowej. Po odparowaniu rozpuszczalnika taśmę cięto, układano w metalowej formie, następnie prasowano i sieciowano. Sieciowanie

próbek kompozytowych prowadzono przy różnych wartościach ciśnienia (0,11 i 0,9 MPa). Usieciovane próbki kompozytowe poddawano obróbce cieplnej w atmosferze ochronnej argonu do temperatury 1000°C w celu otrzymania kompozytów C/Si-C-O (włókno węglowe/oksywęglík krzemu) [20], a następnie do temperatury 1700°C również w atmosferze ochronnej argonu w celu otrzymania kompozytów C/SiC (włókno węglowe/węglík krzemu) [20]. Udział objętościowy włókien w kompozytach C/Si-C-O wynosił $50 \pm 3\%$, a w kompozytach C/SiC $60 \pm 3\%$, co odpowiada ich udziałowi wagowemu $60 \pm 3\%$ w kompozytach C/Si-C-O oraz $82 \pm 3\%$ w kompozytach C/SiC [20].

TABELA 1. Charakterystyka prekursorów polisiloksanowych: a) charakterystyka polimerów - przyjęte oznaczenia liczbowe w symbolu żywicy odnoszą się do przybliżonego stosunku molowego węgla do krzemu, b) charakterystyka P_c (P_c - pozostałość ceramiczna po procesie obróbki termicznej) [20]

TABLE 1. Characteristics of polysiloxane precursors: a) characteristics of polymers - labeling of polymers comes from approximate carbon to silicon molar ratio, b) characteristics of P_c (P_c - ceramics yield after heat treatment) [20]

a)

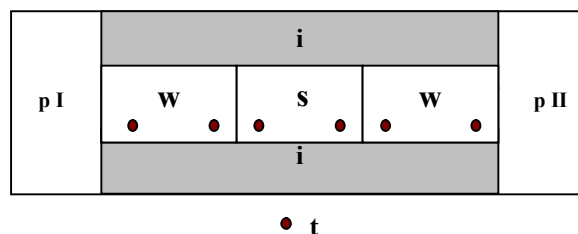
Oznaczenie Labeling	Nazwa polimeru Type of polymer	Stosunek molowy Molar ratio	
		O/Si	C/Si
P5	żywica polimetylofenylosiloksanowa/ polymethylphenylsiloxane resin	2,00	4,87
P3.1	żywica polimetylofenylosiloksanowa/ polymethylphenylsiloxane resin	1,17	3,11
P3.2	żywica polimetylofenylosiloksanowa/ polymethylphenylsiloxane resin	1,42	3,14
P1	żywica polimetylosiloksanowa/ polymethylsiloxane resin	1,54	1,14

b)

Oznaczenie Labeling	P_c , % wag. P_c , wt.% $\pm 1\%$		Zawartość wolnego węgla w P_c [% wag.] $\pm 1\%$ Contents of free carbon phase in P_c [wt.%] $\pm 1\%$	
	1000°C	1700°C	1000°C	1700°C
P5	47	27	35	15
P3.1	86	61	30	15
P3.2	85	61	28	14
P1	82	70	1	1

Porowatość próbek kompozytowych badano za pomocą porozymetru rtęciowego CARLO ERBA 2000 z przystawką MACROPORES.

Wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego kompozytów wyznaczane były przy wykorzystaniu urządzenia przystosowanego specjalnie do przeprowadzania pomiarów cieplnych, którego schemat przedstawiony jest na rysunku 1. Metoda badania zgodna jest z normą ASTM E1225-87 [24, 25].



Rys. 1. Schemat urządzenia do pomiaru przewodnictwa cieplnego: p - piec, w - próbka wzorcowca, s - próbka kompozytowa, i - izolacja cieplna, t - termopary

Fig. 1. Scheme of testing set up used in measurements of thermal conductivity: p - furnace, w - standard sample, s - composite sample, i - heat insulation, t - thermocouples

W warunkach ustalonego przepływu ciepła współczynnik przewodnictwa cieplnego wyznaczany był na podstawie pomiaru różnic temperatur pomiędzy próbkami: wzorcową i badaną. Jako próbkę wzorcową stosowano płytkę miedzianą o przewodnictwie cieplnym 382 W/mK. Przewodnictwo cieplne próbki badanej było wyznaczane z zależności

$$\lambda_x = \lambda_s \cdot (\Delta T_s / \Delta T_x) \cdot (\Delta l_x / \Delta l_s) \cdot (\Delta S_s / \Delta S_x) \cdot K$$

gdzie: λ_x , λ_s - przewodnictwo cieplne badanej próbki i wzorca; ΔT_s - wartość średnia różnic temperatur na wzorcach; ΔT_x - różnica temperatur na próbce badanej; Δl_s - wartość średnia z odległości między termoparami na wzorcach; Δl_x - odległość między termoparami na próbce badanej; ΔS_s - wartość średnia z powierzchni kontaktu wzorców z próbkami; ΔS_x - powierzchnia próbki badanej, kontaktującej się z wzorcami; K - czynnik korekcyjny, związany z przyrządem pomiarowym.

Do badań przygotowano próbki o wymiarach zbliżonych do wymiarów wzorca, mianowicie 30x15x3 mm. Przewodnictwo cieplne kompozytów mierzono w kierunku równoległym do kierunku ułożenia włókien.

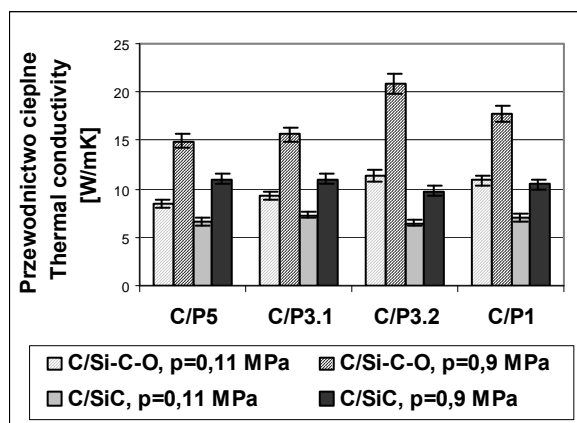
Odporność na utlenianie określano na podstawie pomiaru strat masy próbek utlenianych w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C w czasie 2 godzin. Badania mikrostruktury przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JMS-5400 firmy JEOL, współpracującego z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) LINK AN 10000.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Uzyskane wyniki badań porowatości kompozytów przedstawiono w tabeli 2. Jak widać, kompozyty C/Si-C-O sieciowane przy wyższym ciśnieniu mają niższą porowatość. Ze wzrostem temperatury obróbki kompozytów porowatość próbek rośnie - kompozyty C/SiC (temp. otrzymywania 1700°C) mają wyższą porowatość w porównaniu do kompozytów C/Si-C-O (temp. otrzymywania 1000°C).

TABELA 2. Charakterystyka próbek kompozytowych
TABLE 2. Characteristic of composite samples

Rodzaj kompozytu Type of composite	Prekursor osnowy - ciśnienie sieciowania, MPa Matrix precursor - curing pressure, MPa	Porowatość, % Porosity, % ±1%
C/Si-C-O	P5 - 0,11	22
	P5 - 0,9	22
	P3.1 - 0,11	29
	P3.1 - 0,9	19
	P3.2 - 0,11	16
	P3.2 - 0,9	16
	P1 - 0,11	18
P1 - 0,9	18	
C/SiC	P5 - 0,11	34
	P5 - 0,9	34
	P3.1 - 0,11	36
	P3.1 - 0,9	36
	P3.2 - 0,11	32
	P3.2 - 0,9	32
	P1 - 0,11	39
P1 - 0,9	39	

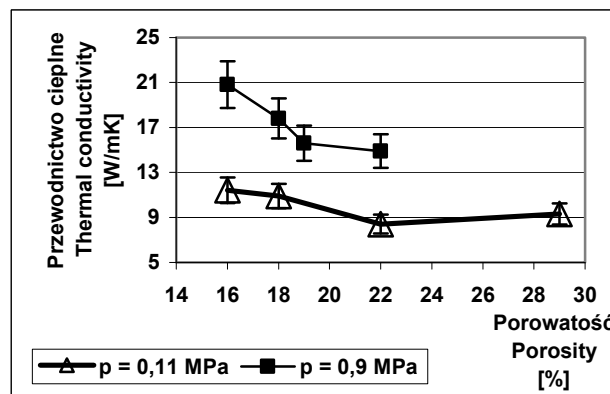


Rys. 2. Przewodnictwo cieplne kompozytów C/Si-C-O i C/SiC
Fig. 2. Thermal conductivity of C/Si-C-O and C/SiC composites

Wyniki pomiarów współczynnika przewodnictwa cieplnego badanych kompozytów pokazano na rysunku 2. Jak wynika z tego rysunku, przewodnictwo cieplne kompozytów C/Si-C-O oraz C/SiC, sieciowanych w tych samych warunkach, nie zależy od rodzaju prekursora osnowy kompozytu. Na wartość badanego parametru wpływa ciśnienie sieciowania. Kompozyty C/Si-C-O sieciowane przy ciśnieniu 0,9 MPa mają wyższe przewodnictwo cieplne niż kompozyty C/Si-C-O

sieciowane przy ciśnieniu 0,11 MPa. Identyczna zależność występuje w przypadku kompozytów C/SiC.

Kolejnym czynnikiem wpływającym na przewodnictwo cieplne jest porowatość kompozytów. Wpływ porowatości na ten parametr można prześledzić na przykładzie kompozytów C/Si-C-O (rys. 3). Wykresy z rysunku 3 potwierdzają fakt obniżenia wartości przewodnictwa cieplnego ze wzrostem porowatości kompozytów.



Rys. 3. Wpływ porowatości na przewodnictwo cieplne kompozytów C/Si-C-O

Fig. 3. The effect of porosity on thermal conductivity of C/Si-C-O composites

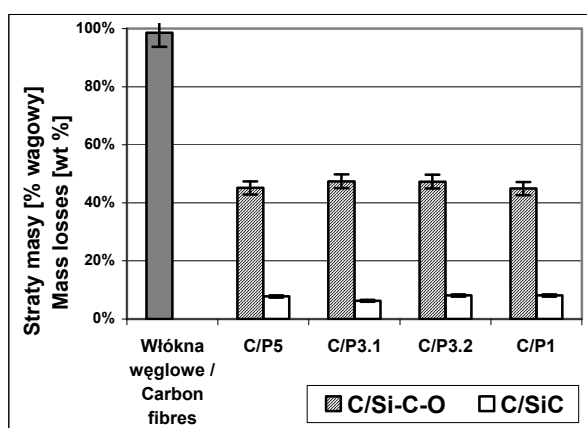
Analizując wyniki otrzymane dla kompozytów sieciowanych przy jednej wartości ciśnienia (rys. rys. 2 i 3), obniżenie przewodnictwa cieplnego kompozytów po obróbce do temperatury 1700°C (temperatura otrzymywania kompozytów C/SiC), w stosunku do próbek otrzymanych w 1000°C (temperatura otrzymywania kompozytów C/Si-C-O), należy wiązać z drastycznym wzrostem porowatości (tab. 2). W przypadku kompozytów C/SiC wkład samej osnowy w przewodnictwo jest praktycznie zerowy. Ponieważ włókna węglowe po obróbce do tej temperatury nie zmieniają swojego przewodnictwa cieplnego, to one decydują o całkowitym przewodnictwie kompozytu. Przy udziale objętościowym włókien wynoszącym 60% i wartości przewodnictwa włókien 17 W/mK teoretycznie obliczone z reguły mieszanin wartości przewodnictwa cieplnego dla kompozytów C/SiC pozostają w dobrej zgodności z doświadczalnie wyznaczonymi wartościami (10,2 W/mK - wartość obliczona, 8÷11 W/mK - wartości doświadczalne).

Z uwagi na wielkość przewodnictwa cieplnego, mierzoną w kierunku równoległym do kierunku ułożenia włókien, zbadane kompozyty C/Si-C-O i C/SiC można uznać za materiały o średnich właściwościach izolacyjnych.

Rysunek 4 przedstawia wyniki badań odporności na utlenianie kompozytów C/Si-C-O oraz C/SiC sieciowanych przy ciśnieniu 0,11 MPa. Próbkę odniesienia sta-

nowiły włókna węglowe, które w podanych warunkach uległy całkowitemu spalaniu.

Biorąc pod uwagę wartości P_c w temperaturach 1000 i 1700°C oraz ilości wolnego węgla w P_c w temperaturach 1000 i 1700°C dla poszczególnych prekursorów polisiloksanowych (tab. 1), spodziewano się, że najniższą odporność na utlenianie będą miały kompozyty otrzymane z prekursora P5 (najniższe wartości P_c i najwyższe ilości wolnego węgla w P_c), a najwyższą kompozyty otrzymane z prekursora P1 (wyższe wartości P_c i minimalne ilości wolnego węgla w P_c). Jak wynika z tych badań, odporność na utlenianie otrzymanych kompozytów nie zależy od rodzaju prekursora osnowy kompozytu (rys. 4).



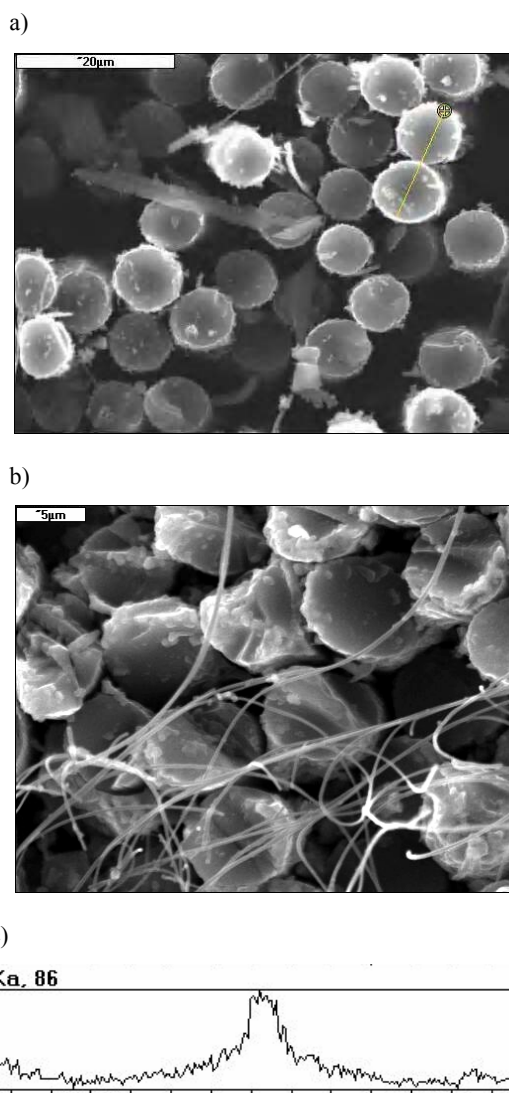
Rys. 4. Straty masy kompozytów C/Si-C-O oraz C/SiC utlenianych w 600°C przez 2 h

Fig. 4. Mass losses of C/Si-C-O and C/SiC composites oxidized at 600°C during the time of 2 h

Wszystkie kompozyty C/Si-C-O mają niską odporność na utlenianie (rys. 4). Duże straty masy, występujące podczas utleniania próbek kompozytów C/Si-C-O, wynikają z utleniania się węgla z włókien węglowych oraz, w przypadku kompozytów otrzymanych z prekursorów P5, P3.1, P3.2, wolnego węgla zawartego w osnowie kompozytowej (tab. 1) [20].

Kompozyty C/SiC mają wyraźnie wyższą odporność na utlenianie w porównaniu do kompozytów C/Si-C-O (rys. 4). Na uwagę zasługuje to, że kompozyty C/SiC mają dużo wyższą porowatość w porównaniu do kompozytów C/Si-C-O (tab. 2), co sugerowałoby ich wyższą podatność na utlenianie. Stosunkowo dużą odporność na utlenianie kompozytów C/SiC, przy małych udziałach objętościowych (i wagowych) osnowy z SiC, należy tłumaczyć mechanizmem rozkładu oksywęglika krzemu poprzez fazę gazową. Na powierzchni włókien, w wyniku reakcji krzemu lub SiO₂, pochodzących z rozkładu termicznego związku ceramicznego z układu Si-C-O zachodzącego w temperaturze powyżej 1000°C, z węglem z włókien węglowych, utworzyła się warstwa węglika krzemu, co potwierdza analiza EDS (rys. 5,

[20]). Warstwa z węglika krzemu chroni włókna węglowe przed utlenianiem. W efekcie otrzymany kompozyt C/SiC charakteryzuje się stosunkowo dużą odpornością na utlenianie mimo dużej porowatości (do ok. 39%). Dowodem na to, że proces rozkładu ceramicznej osnowy w temperaturach powyżej 1000°C zachodzi głównie w fazie gazowej, jest również występowanie węglika krzemu w obrębie osnowy kompozytowej w formie włókienek o średnicach rzędu kilkuset nanometrów (rys. 5) [20].



Rys. 5. Kompozyty C/SiC: a, b) mikrografie wykonane za pomocą SEM, c) analiza liniowa EDS

Fig. 5. C/SiC composites: a, b) SEM microphotographs, c) linear EDS analysis

WNIOSKI

Z uwagi na wielkość przewodnictwa cieplnego, mierzoną w kierunku równoległym do kierunku ułożenia włókien, zbadane kompozyty C/Si-C-O i C/SiC można uznać za materiały o średnich właściwościach izolacyjnych. Kompozyty C/Si-C-O charakteryzują się dość

niską odpornością na utlenianie. Przyczyną dużych strat masy, występujących podczas utleniania próbek kompozytów C/Si-C-O, jest utlenianie się węgla z włókien węglowych oraz wolnego węgla z osnów kompozytowych.

Kompozyty C/SiC mają wyraźnie wyższą odporność na utlenianie w porównaniu do kompozytów C/Si-C-O. Przyczyną polepszenia odporności na utlenianie kompozytów C/SiC jest obecność na granicy faz włókno-osnowa warstwy ochronnej z węgla krzemu, powstałej w trakcie obróbki termicznej kompozytu. Dzięki temu, mimo stosunkowo wysokiej porowatości kompozytu po obróbce cieplnej do 1700°C (do 39%), zachowuje on znaczącą odporność na utlenianie.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji w ramach projektu numer 4T08E09925.

LITERATURA

- [1] Chung D.D.L., Carbon fiber composites, Butterworth-Heinemann 1994.
- [2] Dane katalogowe firmy Porsche.
- [3] Dane katalogowe firmy SGL Carbon.
- [4] Dane katalogowe firmy HITCO Carbon Composites, Inc.
- [5] Dane katalogowe firmy BDM/IABG and Dornier Satellite Systems (DSS).
- [6] Gay D., Hoa S., Tsai S., Composite materials - design and application, CRC Press LLC 2003.
- [7] Hillig W.B., Making ceramic composites by melt infiltration, Am. Ceram. Soc. Bull. 1994, 73, 56-62.
- [8] Gern F.H., Kochendorfer R., Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation, Composites Part A 1997, 28 A, 355-364.
- [9] Xu Y., Zhang L., Cheng L., Yan D., Microstructure and mechanical properties of three-dimensional carbon/silicon carbide composites fabricated by chemical vapor infiltration, Carbon 1998, 36, 1051-1056.
- [10] Naslain R.R., Pailler R., Bourrat X., Bertrand S., Heurtevent F., Dupel P., Lamouroux F., Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI, Solid State Ionics 2001, 141-142, 541-548.
- [11] Papakonstantinou C.G., Balaguru P., Lyon R.E., Comparative study of high temperature composites, Composites: Part B 2001, 32, 637-649.
- [12] Rak Z.S., A process for Cf/SiC composites using liquid polymer infiltration, Ultrahigh-Temperature Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 2001, 84, 2235-2239.
- [13] Zhou X., Zhang C., Ma J., Zhou A., Fabrication of Cf/SiC ceramic matrix composites by polymer precursor pyrolysis, Key Eng. Mater. 1999, 164-165, 43-48.
- [14] Yajima S., Continuous SiC fibers on high tensile strength, Chem. Lett. 1975, 9, 931-934.
- [15] Interrante L.V., Hampden-Smith M.J., Chemistry of Advanced Materials, Wiley-VCH 1998.
- [16] Greil P., Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics, J. Europ. Ceram. Soci. 1998, 18, 1905-1914.
- [17] Gumula T., Paluszkiwicz C., Błazewicz M., Structural characterization of polysiloxane - derived phases produced during heat treatment, J. Molecul. Struct. 2004, 704, 259-262.
- [18] Brus J., Kolar F., Machovic V., Svitilova J., Structure of silicon oxycarbide glasses derived from poly(methyl-siloxane) and poly[methyl(phenyl)siloxane] precursors, J. Non-Crystal. Sol. 2001, 289, 62-74.
- [19] Gumula T., Błazewicz S., Preparation and properties of polysiloxane-based composite reinforced with carbon fibers, Karbo 2004, 3, 117-121.
- [20] Gumula T., Badania nad wykorzystaniem polimerów polisiloksanowych do wytwarzania kompozytów ceramicznych o zbrojeniu włóknistym, Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2005.
- [21] Jones R., Szweida A., Petrak D., Polymer derived ceramic matrix composites, Composites Part A 1999, 30, 569-575.
- [22] Zheng G., Sano H., Suzuki K., Kobayashi K., Uchiyama Y., Cheng H.M., A TEM study of microstructure of carbon fiber/polycarbosilane-derived SiC composites, Carbon 1999, 37, 2057-2062.
- [23] Yoshida K., Imai M., Yano T., Improvement of the mechanical properties of hot-pressed silicon-carbide-fiber-reinforced silicon carbide composites by polycarbosilane impregnation, Comp. Sci. Technol. 2001, 61, 1323-1329.
- [24] Standard test method for thermal conductivity of solid by means of guarded comparative-longitudinal heat flow technique, ASTM E-1225-87.
- [25] Park J.K., Kang J.T., Thermal and ablative properties of low temperature carbon fiber-phenol formaldehyde resin composites, Carbon 2002, 40, 2125-2134.

Recenzent
Maria Trzaska