

УДК 549.615.33
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ
КОНТРОЛИРОВАННОГО ПИРОЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
АКТИВНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

З.А.Бабаханова, к.т.н., доцент

Ташкентский химико-технологический институт
г. Ташкент

Синтез новых составов технической керамики методом контролируемого пиролиза с использованием активных наполнителей, в частности высокотемпературных, сверхтвёрдых материалов (для энергетической, космической, автомобильной и др. промышленности), функциональных материалов в электронной промышленности (микро- и нанoeлектроники) является актуальной задачей.

Целью данного исследования являлось изучение возможности синтеза технических керамических материалов методом контролируемого пиролиза с использованием в качестве кремнекислородной матрицы силиконов. Использование кремний-органических соединений в качестве матрицы для синтеза новых керамических материалов имеет ряд преимуществ.

Во-первых, это возможность использования при формовке образцов всех видов формования (пластического, полусухого, сухого прессования), а также методов, применяемых в производстве полимеров - литье под давлением, покрытие из растворителя, экструзии. Благодаря возможности предварительного формования и превращения при определенной термообработке в керамику силиконы имеют огромный потенциал для использования в качестве связки для ультрадисперсных порошков.

Во-вторых, при нагревании более 500°C силиконы способны образовывать структуру аморфной керамики со связями Si-O. При этом разрушение связей Si-CH₃ приводит к образованию атомов кремния с ненасыщенными валентностями и позволяет синтезировать новые материалы при использовании необходимых микро- или нано-наполнителей [1-2].

Использование полиборосиланов, полиборосилазанов, поликарбосиланов и др. типов силиконов позволяет с относительной легкостью синтезировать технические силикатные материалы со связями Si-N-Si, Si-C-Si, Si-C-N-Si (силаны, силоксаны, силазаны и др.), твердофазовый синтез которых требует значительно высоких температур обработки (1700 - 2000 °C) [3].

Синтез технической керамики методом контролируемого пиролиза состоит из следующих этапов: предварительное растворение кремнийорганического соединения в ацетоне (или изопропанол). Приготовленная суспензия высушивалась в сушильном шкафу при 60 °С (в течении 5-12 часов). После высушивания смесь силикон/наполнитель измельчалась в агатовой ступке. Приготовленный порошок прессовался под давлением 40 МПа в течении 40 сек., далее образцы термообрабатывались при 300 °С. При температуре выше 300-350 °С происходит сгорание органической части полимера с образованием реакционно-способной аморфной структуры $[\text{Si-O}]_m$ с ненасыщенными связями. Керамический остаток при 600-1500 °С вступает в реакцию с использованными при синтезе нанонаполнителями, что приводит к образованию наноструктурных алюмосиликатов, боратов, алюмонитридов металлов.

На рис. 1 представлена упрощённая схема реакций, протекающих при синтезе керамических материалов на основе силикон-полимера МК SILRES® с нанонаполнителями оксидов металлов.

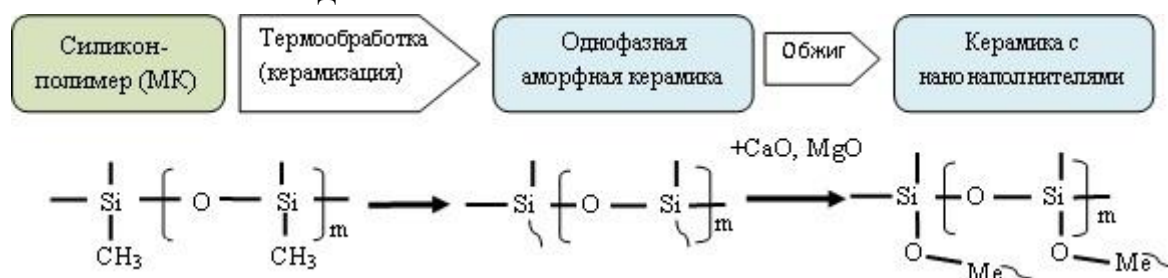


Рис. 1. Технология синтеза керамики на основе силикон-полимеров.

С использованием метил-полисилоксана МК при 1100 °С были синтезированы люминесцентные материалы состава $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8/\text{LaBO}_3$, активированные ионами европия. Сильная люминесценция присуща ионам трёхвалентного европия (пики при 591, 616 и 655 нм) в красной области спектра и слабая люминесценция в синей области двухвалентных ионов европия (пик при 405 нм) [4].

Для получения графит-керамического материала были использованы: фенилметил полисилоксан Н44 SILRES® (порошок белого цвета, легко растворимый в органических растворителях, T размягчения 35-52 °С, T разложения – более 500 °С). Al_2O_3 вводили через порошок γ – модификации Al_2O_3 (Puralox); MgO – через $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (BITOSSI, Italy); и графит вводился частично с силиконом Н44, частично путём добавления графитового концентрата. При этом в составе CGr-1 использован коммерческий концентрат графита (Cometox Srl), в составе CGr-2-графитовый концентрат, полученный путём обогащения графитизированного сланца проявления Захчахона [5]. В

качестве растворителя использовался изопропанол. Обжиг образцов проводили при 1550 °С/1 час в среде азота или в воздухе (режим нагревания 10°С/мин).

Минералогический состав синтезированных в среде азота материалов, установленный с помощью рентгенофазового анализа, в мас. %: состав CGr-1 - оксинитрид алюминия $Al_{2.85}O_{3.45}N_{0.55}$ – 52; корунд – 45; шпинель $MgAl_2O_4$ – 1,5; графит – 1,5; состав CGr-2-оксинитрид алюминия $Al_{2.85}O_{3.45}N_{0.55}$ -34, корунд - 60, графит - 6. Образование оксинитрида алюминия и корунда способствует повышению механических и термических свойств керамических материалов. При синтезе на воздухе минералогический состав обожженных материалов представлен в масс. %: состав CGr-1 - корунд - 66, $MgAl_2O_4$ - 27; Al_2SiO_5 – 5; SiC - 1; состав CGr-2 – корунд - 60 и Al_2SiO_5 – 34.

Модуль упругости и механическую прочность определяли методом неразрушающего динамического резонанса. Для состава CGr-2 модуль Юнга составил от 99,3 до 106,6 ГПа, прочность на изгиб – от 61 до 65 МПа. Значения механической прочности удовлетворительные, учитывая невысокую плотность образцов. Огнеупорность графит-керамических образцов, определенная в Испытательной лаборатории ТПП «Огнеупор» составила более 1750 °С.

Список литературы

1. Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications. Edited by P. Colombo, R. Riedel, G. D. Soraru, and H.-J. Kleebe. DEStech Publications Inc., Lancaster, PA, USA. – 2009. - С. 51–89.

2. Riedel R., Mera G., Hauser R., and Kloneczynski A. “Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications—A review” J. Ceram. Soc. Jpn. – 2006. – 114. С. 425–440.

3. Colombo P. et al. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Т. 93. – №. 7. – С. 1805-1837.

4. [Laura Fiocco](#), [Zebo Babakhanova](#), [Enrico Bernardo](#). Facile obtainment of luminescent glass-ceramics by direct firing of a preceramic polymer and oxide fillers// Ceramics International. 42(2016). P. 6770–6774. www.elsevier.com/locate/ceramint

5. Хакбердиев Н.М., Хамидов Р.А., Ходжаев Н.Т., Бабаханова З.А., Арипова М.Х. Качественная характеристика и возможности технологического обогащения графитовых руд проявления Захчахона. Международной научно-технической конференции «Механизм эффективного развития геологической отрасли Республики Узбекистан». Ташкент. - 2014. - С. 532-535.