

Д. т. н. Г. Д. Семченко¹ (✉), И. Ю. Шутеева¹, д. т. н. М. И. Рыщенко¹,
к. т. н. О. Н. Борисенко²

¹ Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

УДК 666.762.1+666.762.852].001.5

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАДАННОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛА ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛКОКСИДОМ КРЕМНИЯ ПОРОШКА ТУГОПЛАВКОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЙ

Создание керамики и огнеупоров с улучшенными физико-механическими свойствами возможно при использовании в их технологии наноматериалов. Предлагается введение наночастиц SiC в шихты керамических материалов путем использования модифицированных порошков заполнителей. Модифицирование заполнителей тетраэтоксисилом при измельчении приводит к нарушению кристаллической структуры порошков и механохимическому синтезу SiC. Количество синтезированного при этом β -SiC зависит от количества модифицирующей добавки. Приведены результаты фазового состава модифицированного заполнителя до и после термообработки при 1000 °С, установлена термостабильность механохимически синтезированного SiC. Показано, что спекание модифицированного электрокорунда с ростом количества синтезированных наночастиц карбида кремния ухудшается. Показана разница в формировании фазового состава при термообработке смесей модифицированного и обычного тонкомолотого электрокорунда с золь-гель связующим при обжиге до 1600 °С. Синтез наночастиц карбида кремния в обоих случаях не превышает 5–7 %. Даны рекомендации по использованию корундового заполнителя с разным количеством модифицирующей добавки.

Ключевые слова: *заполнитель, модифицирование, тетраэтоксисилан, синтез, наночастицы β -SiC, спекание порошков, фазовый состав.*

Научно-технический прогресс в области новой техники и во многих отраслях промышленности невозможен без создания композиционных материалов с заданными свойствами. Разработка новейших технологий и импортозамещающих материалов для разных отраслей промышленности, в том числе и для металлургии, — основная задача керамического материаловедения. Использование механохимии и золь-гель процесса при создании композиционных материалов позволяет значительно улучшить их физико-механические свойства и эксплуатационные показатели за счет создания заданных структур и синтеза заданных фаз.

Использование золь-гель процесса и механохимических воздействий для интенсификации синтеза заданных тугоплавких соединений и создания структур, обеспечивающих улуч-

шение физико-механических свойств композиционных материалов, огнеупоров и покрытий, весьма перспективно [1–8].

Исследования показали [3, 4, 6], что в процессе модифицирования порошков тугоплавких соединений, таких как корунд, карбид кремния, нитрид кремния и другие, при их измельчении с добавкой элементоорганических веществ, в том числе тетраэтоксисилана (ТЭОС) или этилсиликатов, происходят нарушения структуры кристаллической решетки соединений систематического или несистематического характера, аморфизация поверхности заполнителей, а также синтез наночастиц β -SiC, оксинитрида кремния и некоторых других фаз в зависимости от вида заполнителя и термодинамической возможности взаимодействия компонентов заполнителя с кремнеземом при определенных температурах. Хорошим примером формирования заданных фаз композиционного материала является использование в качестве заполнителя модифицированного ТЭОС или этилсиликатом порошка электрокорунда в первую очередь из-за того, что дифракционные пики α - и β -Al₂O₃ не совпадают с пиками механохимически синтезирующегося β -SiC [3], что дает возможность сле-



Г. Д. Семченко
E-mail: sg.d.ceram@mail.ru

доть за синтезом наночастиц карбида кремния как в процессе механохимической активации, так и при термообработке гелей и их смесей с наполнителем.

Установлено [3], что в процессе механохимического воздействия уже после 1 ч измельчения электрокорунда с добавкой всего 1 % ТЭОС синтезируются наноразмерные частицы β -SiC и оксинитрида кремния. Результаты исследований модифицированного электрокорунда представлены на рис. 1.

При взаимодействии модифицированного электрокорунда, в котором уже механохимически синтезированы наночастицы β -SiC и Si_2ON_2 , с кремнеземом золь-гель связующего при температуре термообработки 1000 °С методом рентгенофазового анализа (РФА) образования муллита не обнаружено (рис. 2), но термостабильные механохимически синтезированные соединения β -SiC и Si_2ON_2 на дифрактограммах корундовой матрицы присутствуют.

Взаимодействие корунда с аморфным SiO_2 , входящим в состав золь-гель композиций, физико-химические процессы, происходящие при термообработке смесей корунда и вышеупомянутых композиций, представляют определенный научный интерес. Термодеструкция золь-гель композиций влияет на разупрочнение и спекание самотвердеющих масс, их высокая смачивающая способность дает возможность равномерно распределить эти композиции тонким слоем по поверхности электрокорунда, как модифицированного, так и не модифицированного элементоорганическим веществом. В процессе поликонденсации полиэтоксисиланов [7] вокруг зерен электрокорунда, в дефектах структуры и на поверхности которого есть зародыши механохимически синтезированных кристаллов оксинитрида кремния и β -SiC, происходит поликонденсация продуктов гидролиза ТЭОС, и в результате образуется сетчатый каркас из полисилоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Их образование обеспечивает высокие прочностные характеристики образцов из этих масс.

Золь-гель композиции стехиометрического состава обеспечивают более высокие показатели прочности отливок. Поскольку обмазки состоят из смесей тонкомолотого электрокорунда с золь-гель композициями, то процессы термодеструкции гелей в них сдвигаются в область более высоких температур как при нагревании на воздухе, так и при термообработке в разных средах в сравнении с чистыми гелями. Термодеструкция при нагревании происходит труднее, особенно при повышенных скоростях подъема температуры.

Термодеструкция продуктов поликонденсации гидролизата ЭТС-32/80 при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом при 360 °С. При больших скоростях нагрева и захвате в кристобалитовый гелевый каркас эток-

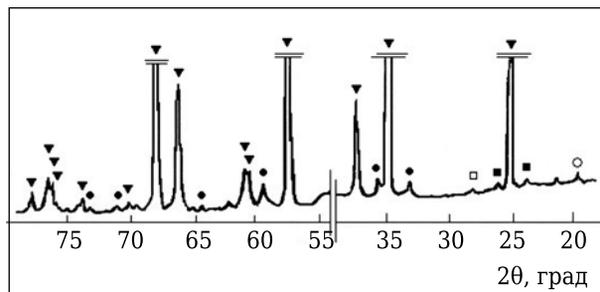


Рис. 1. Фазовый состав электрокорунда, модифицированного 1 % ТЭОС, после 1 ч измельчения: \blacktriangledown — α - Al_2O_3 , \bullet — β -SiC, \circ — Si_2ON_2 , \blacksquare — муллит, \square — Si

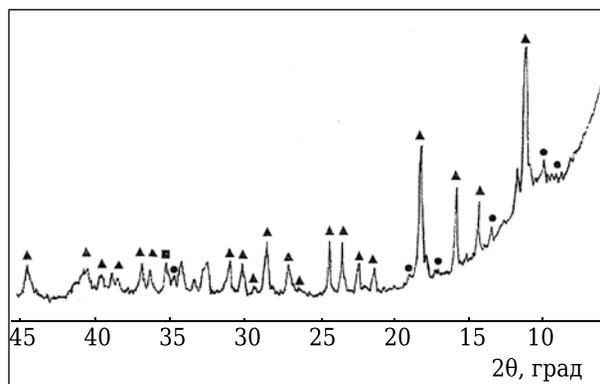


Рис. 2. Фазовый состав смеси модифицированного электрокорунда и золь-гель композиции ЭТС-32/80 после термообработки при 1000 °С: \blacktriangle — Al_2O_3 , \bullet — Si_2ON_2 , \blacksquare — β -SiC

сигрупп ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) гарантируется создание в нем клатратов радикалов ($-\text{CH}_3$), которые являются источником углерода для синтеза SiC в матрицах с использованием любых наполнителей. Образование клатратов ($-\text{CH}_3$) в гелевом кластере с последующим созданием органонеорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ гарантирует самармирование матриц наночастицами β -SiC, а наличие аморфного кремнезема интенсифицирует спекание матриц. При взаимодействии аморфного кремнезема с дефектным поверхностным слоем корунда наблюдается низкотемпературный синтез муллита даже при взаимодействии золь-гель композиций с немодифицированным электрокорундом (рис. 3).

Исследования фазового состава обожженных масс методом РФА и петрографические исследования показали, что муллит наблюдается при всех температурах термообработки смесей модифицированного наполнителя с золь-гель композициями. При 1100 °С муллит наблюдается в количестве 3–4 % как в образцах на основе модифицированного электрокорунда, так и в образцах на основе тонкомолотого электрокорунда и связующей золь-гель композиции ЭТС 32/80. С повышением температуры фазовый состав материалов из этих масс изменяется по-

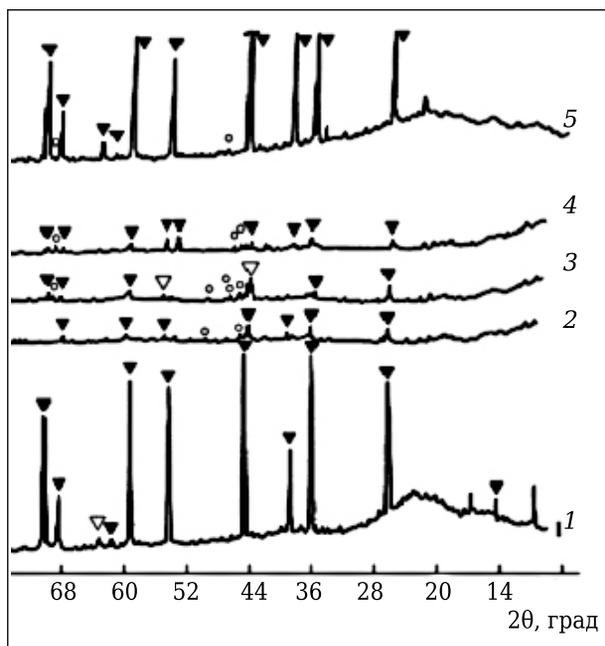


Рис. 3. Дифрактограммы «in situ» смеси электрокорунда и золь-гель связующего при температуре термообработки, °С: 1 — 900; 2 — 1000; 3 — 1100; 4 — 1200; 5 — 1300. Фазы: ▼ — α - Al_2O_3 ; ○ — муллит; ▽ — β - Al_2O_3

разному. В образцах из массы электрокорунда, модифицированного ТЭОС, и золь-гель композиции ЭТС 32/80, пропитанной после сушки еще и раствором ЭТС 32/80-В, наблюдается интенсификация муллитобразования. Количество муллита с повышением температуры растет до 60 % (см. табл. 1). При этом количество расплава увеличивается с подъемом температуры на 500 °С незначительно: с 3–4 до 5–6 % при сохранении β -SiC в количестве около 5 %. В этих массах присутствует β -SiC, зародыши которого образовались в процессе механохимического синтеза из органонеорганического комплекса $(-\text{CH}_3)_n(\text{SiO}_2)_n$. Важно отметить, что в результате спекания образуется плотно спеченный сросток корундовых зерен, проросший муллитовыми новообразованиями в виде частиц размерами 5–8 мкм и нитевидных кристаллов размерами

Таблица 1. Фазовый состав массы на основе модифицированного электрокорунда и золь-гель композиции

Фаза	Содержание фазы, мас. %, после обжига при температуре, °С				
	1000	1100	1300	1500	1600
Корунд	89–93	84–85	43–45	28–29	24–26
Муллит	1–2	3–4	43–44	53–56	59–60
Расплав	—	3–4	4–5	5–6	7–8
Криптокристаллическое вещество	1–2	1–2	3–4	3–5	—
β -SiC	2–3	3–4	4–5	4–5	4,5–6
β -кristобалит	3–4	1–2	—	—	—

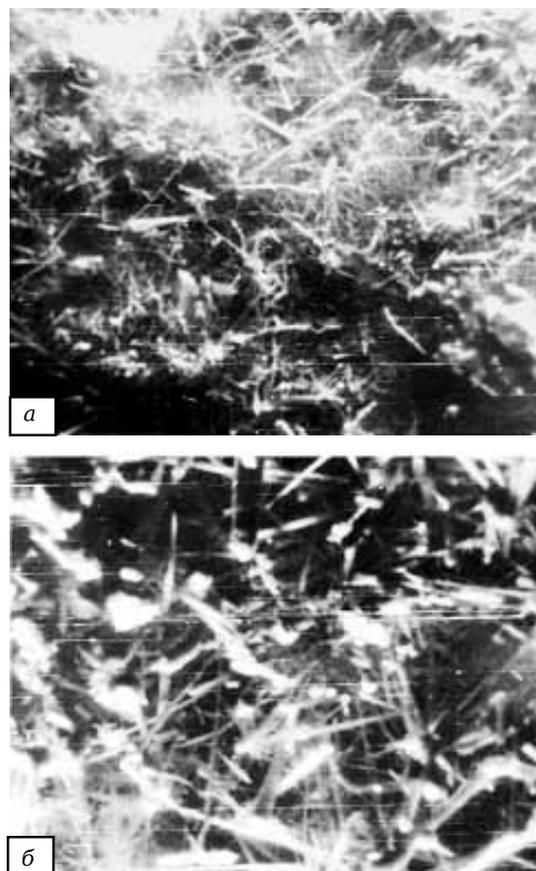


Рис. 4. Синтез муллита в массах на основе модифицированного электрокорунда и золь-гель композиции ЭТС-32/80: а — $\times 2800$; б — $\times 12000$

от 8–15 до 25 мкм (рис. 4). Количество расплава начинает возрастать при температурах выше 1500 °С, но оно не превышает 8 % при 1600 °С.

Фазовый состав образцов из массы на основе тонкомолотого корунда и золь-гель композиции ЭТС-32/80 представлен корундом, муллитом, β -SiC, расплавом и криптокристаллическим веществом (табл. 2).

С ростом температуры содержание корунда уменьшается с 83 (при 1100 °С) до 67 % (при 1600 °С), при этом количество расплава также

Таблица 2. Фазовый состав массы из тонкомолотого электрокорунда и золь-гель композиции

Фаза	Содержание фазы, мас. %, после обжига при температуре, °С					
	1000	1100	1300	1400	1500	1600
Корунд	87–89	83–86	80–84	77–80	74–77	67–70
Муллит	3–4	4–5	5–6	7–8	10–12	13–15
Расплав	—	3–4	3–4	5–6	6–7	7–8
Криптокристаллическое вещество	2–3	3–4	4–5	4–3	2–3	2–3
β -SiC	4–5	4–5	4–5	4–5	4–5	4–5

возрастает с 4 до 8 %, но не превышает 8 %. Количество β -SiC при 1100–1500 °C постоянно и только при 1600 °C возрастает на 0,5–1 %. Количество муллита увеличивается с 6 до 15 % при повышении температуры термообработки с 1300 до 1600 °C (см. табл. 2). В этом составе отсутствует β -квистобалит. Вероятно, он входит в криптокристаллическое вещество. РФА указывает на присутствие α -кварца и стишовита при более высоких температурах. Присутствие SiO₂ в различных полиморфных фазах может оказывать влияние на увеличение количества расплава при повышении температуры.

Механохимическая активация порошка электрокорунда и использование ультрасперсного аморфного высокоактивного кремнезема, образующего расплав [1] при термообработке смеси Al₂O₃ и золь-гель композиций при 1100 °C, способствуют интенсификации спекания и образованию нитевидных кристаллов муллита в корундовой матрице.

С увеличением количества модифицирующей добавки при измельчении корундового заполнителя происходит интенсификация механохимического синтеза карбида кремния, количество наночастиц β -SiC в модифицированном заполнителе возрастает. Содержание синтезированного β -SiC определяется количеством углеродистого прекурсора, образованного в результате механохимического воздействия на органонеорганический комплекс $(-CH_3)-(SiO_2)_n$. Как показали исследования, при использовании 1 % тетраэтоксисилана для модификации порошка заполнителя количество синтезированного β -SiC не превышает 3 % (рис. 5). Количество углеродсодержащего компонента в модифицированном электрокорунде при его нагревании до 1000 °C уменьшается с ростом количества модифицирующей добавки ТЭОС. Это, вероятно, связано с более рыхлой структурой электрокорунда, мо-

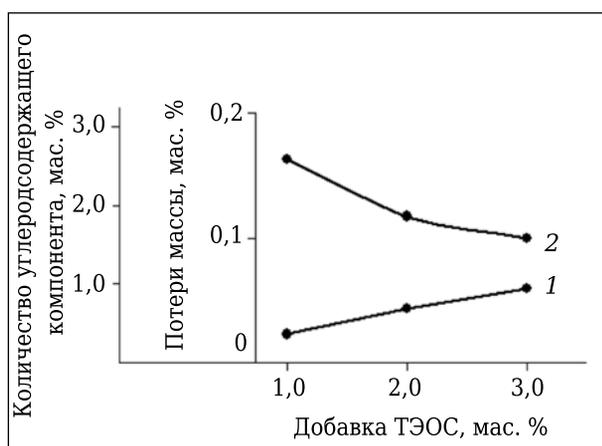


Рис. 5. Зависимость потери массы модифицированного порошка электрокорунда после термообработки при 1000 °C (1) и количества углеродсодержащих компонентов в нем (2) от количества добавки ТЭОС

дифицированного большим количеством ТЭОС, и лучшим доступом кислорода к компонентам углеродистой системы, образованной при механохимическом воздействии на элементоорганическое вещество.

Количество механохимически синтезированного β -SiC зависит от количества прекурсора углерода в модифицированном электрокорунде. С увеличением содержания образовавшихся при механохимической деструкции ТЭОС радикалов $(-CH_3)$, упорядоченного и неупорядоченного углерода, фуллеренов C₇–C₁₁ и других представителей прекурсора C содержание синтезированного β -SiC будет возрастать. Исследование спекания электрокорунда, модифицированного разным количеством ТЭОС, показало, что с ростом количества механохимически синтезированного β -SiC в виде наночастиц ухудшается спекание тонкомолотого электрокорунда (рис. 6), как это бывает и при введении обычного карбида кремния.

Таким образом, в зависимости от назначения модифицированного электрокорунда необходимо выбирать в технологии количество мо-

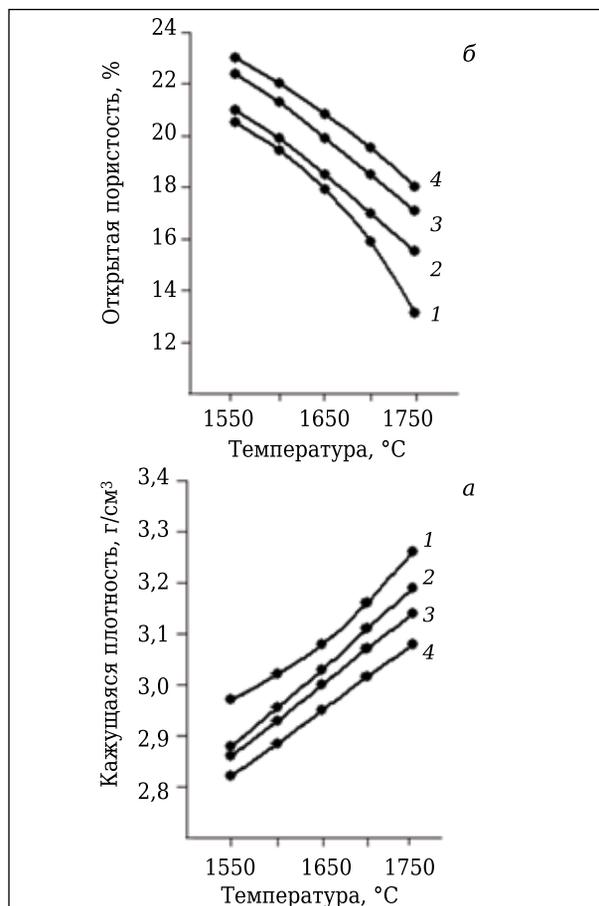


Рис. 6. Зависимость кажущейся плотности (а) и открытой пористости (б) масс из электрокорунда, модифицированного добавкой ТЭОС, от температуры. Количество добавки указано на кривых, мас. %

дифицирующей добавки ТЭОС. Для создания дисперсионно-упрочненных матриц предпочтительно использование 1 % добавки элементарного органического вещества для модифицирования порошков тугоплавких соединений [3, 4].

При необходимости введения большего количества SiC для самоармирования матриц возможно использование порошков тугоплавких наполнителей, модифицированных 3 % добавки ТЭОС.

Библиографический список

1. **Семченко, Г. Д.** Конструкционная керамика и огнеупоры / Г. Д. Семченко. — Харьков : Штрих, 2000. — 304 с.
2. **Семченко, Г. Д.** Золь-гель композиции полифункционального назначения / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, А. Н. Бутенко [и др.] — Харьков : Радуга, 2011. — 240 с.
3. **Семченко, Г. Д.** Корундовые покрытия для высокотемпературной защиты графита от окисления / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, О. Н. Борисенко. — Харьков : Радуга, 2011. — 204 с.
4. **Семченко, Г. Д.** Часть II. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 1. Фазообразование при горячем прессовании модифицированных порошков карбида кремния и их смесей со спекающими добавками, структура и свойства материалов / Г. Д. Семченко, И. Н. Опрышко, Л. А. Анголенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 16–24.
5. **Семченко, Г. Д.** Изучение механоактивации нитрида кремния в процессе помола с добавкой алкоксида

- кремния / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат, В. В. Калинин, Д. А. Кобызева // Материалы комплекса научных и научно-технических мероприятий стран СНГ : сб. тр. — Одесса : НПО «Вотум», 1993. — С. 374–376.
6. **Семченко, Г. Д.** Механохимическое зародышеобразование и стабильность новообразований / Г. Д. Семченко, И. Н. Опрышко, Л. А. Анголенко [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 2. — С. 34–38.
 7. **Семченко, Г. Д.** Золь-гель процесс в керамической технологии / Г. Д. Семченко. — Харьков : АО «Бизнес Информ», 1997. — 144 с.
 8. **Семченко, Г. Д.** Создание β -SiC в промежуточном слое корундовых покрытий на золь-гель связующем для защиты графитовых изделий от окисления / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, М. А. Куценко // Проверено огнем и временем. — Харьков : Радуга, 2013. — С. 187–193. ■

Получено 14.02.14

© Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, М. И. Рыщенко, О. Н. Борисенко, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

МЕЖДУНАРОДНАЯ XXII НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРОЦЕССОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ, СМЕШЕНИЯ И УПЛОТНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ»

18–23 августа 2014 г.

п. Затока (г. Одесса), Украина



ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

- Теория и практика процессов грубого, среднего и тонкого измельчения руд, порошков и других материалов, смешения и разделения дисперсных систем, паст и суспензий, уплотнения материалов различного назначения, их математическое моделирование.
- Механохимия, золь-гель процесс, синтез наночастиц и наноматериалов, результаты теоретических и экспериментальных исследований.
- Новые конструкции машин и технологии процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения материалов, новые методы их исследования.
- Физико-механические и физико-химические аспекты вышеназванных процессов в разных производствах, в том числе в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, вяжущих и строительных материалов, биокерамики и биостекла.
- Прикладные аспекты решения экономических и экологических задач при реализации процессов измельчения и разделения горных пород и техногенного сырья, уплотнения силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, история керамики.

E-mail: sgd@kpi.kharkov.ua, korogodskaya@yandex.ru, sgd.ceram@mail.ru
<http://users.kpi.kharkov.ua/keramika/conference.html>