

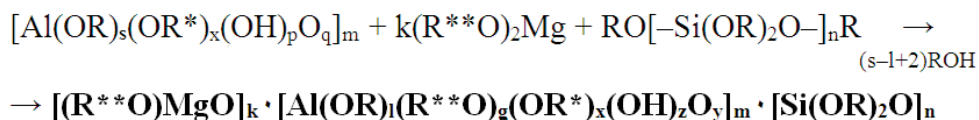
А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова
(ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва)
М.С. Варфоломеев
(МАИ, Москва)

ОКСИДНАЯ КЕРАМИКА $x\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$ НА ОСНОВЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНСИЛОКСАНОВ

Среди разнообразных керамических материалов, особое место занимает трехкомпонентная керамика на основе оксидов магния, алюминия и кремния, в частности смешанного шпинельного и муллитного состава ($\text{MgAl}_2\text{O}_4+3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) или состава кордиерита - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Такие материалы обладают низким коэффициентом термического расширения и высокой термостойкостью, что позволяет использовать их в самых различных областях техники, например, в качестве термостабильного носителя каталитических систем, футеровочных плит в тепловых агрегатах, эксплуатируемых до 1400 °С и т.д. Кроме того, такие материалы обладают высоким удельным сопротивлением и малой диэлектрической постоянной [1].

Такую керамику получают различными методами [2,3]. Однако наиболее перспективным подходом к созданию современных керамических материалов с заданными свойствами является использование в качестве исходных соединений керамообразующих элементоорганических олигомеров. Получение керамики через такие олигомеры дает возможность управлять составом и строением керамических композиций на всех уровнях (микроструктурном, наноструктурном или аморфном), что невозможно осуществлять любыми другими известными способами. [4].

Органомагнийоксаналюмоксансилоксановые олигомеры с мольным соотношением $\text{Al}:\text{Mg} \approx 2$, $\text{Al}:\text{Si} \approx 0,8$ были синтезированы по схеме:



где $k = 1-4$, $m = 3-8$, $n = 1-10$;

$s + x + 2q + p = 3$; $k/m + n/m + 1 + g + x + 2y + z = 3$;

$\text{R} - \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}^* - \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$;

$\text{R}^{**} - \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$.

Необходимо отметить, что органомагнийоксаналюмоксан-силоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами, характеристические температуры [5] представлены в таблице:

Олигомер	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T ₃ , °C
1	74	79-96	101

* T₁- температура размягчения, T₂ – температура волокнообразования, T₃ – температура плавления или затвердевания

Термогравиметрический анализ органомагнийоксаналюмоксан-силоксанов показал, что олигомер стабилен при нагревании до температуры ≈ 200 °C. Основная потеря массы происходит в интервале температур 200–500 °C (остаток около 45 масс %). Далее наблюдается удаление остаточных гидроксильных групп в виде паров H₂O, керамический остаток составляет 40,69 масс %, что соответствует теоретическим значениям. Это говорит о том, что термотрансформация органомагнийоксаналюмоксан-силоксанов приводит к образованию керамики заданного состава – 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂.

В результате керамизации органомагнийоксаналюмоксан-силоксанов в атмосфере воздуха при температуре 800, 1300 и 1500 °C были получены образцы (рис.1).

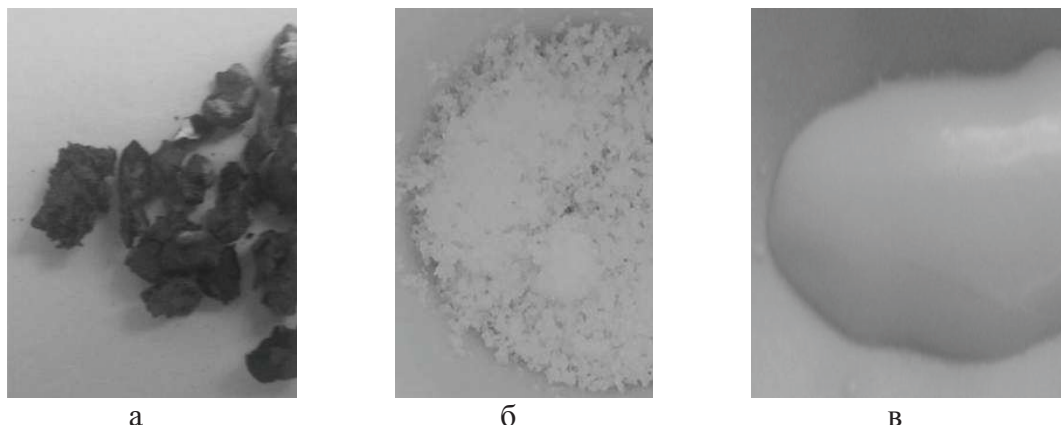


Рисунок 1 - Образцы керамики: а – 800 °C; б – 1300 °C; в – 1500 °C

Образцы полученной керамики (рис.2) были изучены методами сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Морфология поверхности и элементный состав керамики при 1300 °C приведены на рисунке 2.

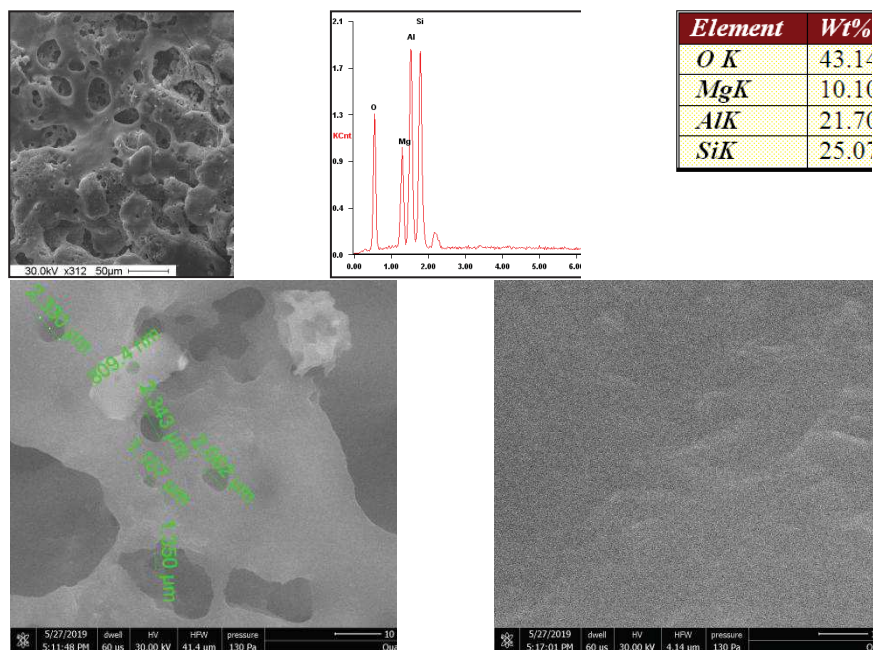


Рисунок 2 – СЭМ и элементный анализ образца керамики при 1300 °С

Дифрактометрически показано, что после пиролиза органомагнийоксанилюмоксансилоксанов при 1300 – 1500 °С образуется керамика, фазовый состав которой: кордиерит (PDF-2 84-1219), силлиманит (PDF-2 83-1562), муллит (PDF-2 79-1454), сапфирин (PDF-2 71-2398) (Рис.3).

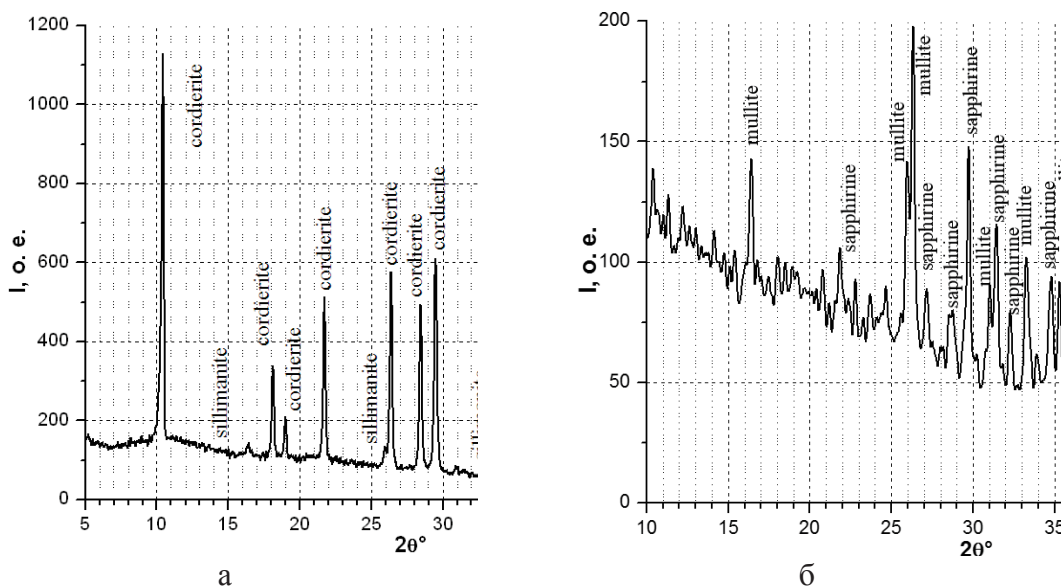
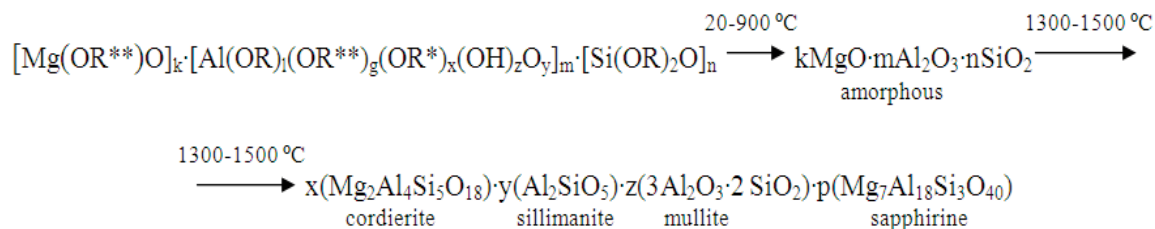


Рисунок 3 - Дифрактограммы образца керамики (а) и керамических волокон (б)

Следовательно, процесс термотрансформации органомагний-оксаналюмоксансилоксанов в атмосфере воздуха при температуре 1300 - 1500 °С можно представить схемой:



Таким образом установлено, что пиролиз органомагнийоксаналюмоксансилоксанов при температуре 1300 – 1500 °С приводит к образованию кордиерита, силлиманита, муллита, сапфирина.

Следовательно, синтезированные органомагнийоксаналюмоксан-силоксаны являются керамообразующими олигомерами и могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения компонентов (связующие, пропиточные композиции, волокна, керамические порошки) высокочистых керамокомпозитов на основе оксидов магния, алюминия и кремния.

1. Sembiring, S; et al. Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes. *Ceram. Int.* **2016**, 42, (7), 8431-8437. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.02.062
2. Redaouia, D.; Sahnoune, F.; Oualia, A.; Saheb, N. Synthesis and Thermal Behavior of Cordierite Ceramics from Algerian Kaolin and Magnesium Oxide. *Acta Phys Pol A.* **2018**, 134, (1), 71. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.71
3. Tabit, K.; Waqif, M.; Saâdi, L. Crystallization behavior and properties of cordierite synthesized by sol-gel technique and hydrothermal treatment. *J. Aust. Ceram. Soc.* **2019**, 55, (2), 469-477. DOI: 10.1007/s41779-018-0253-9
4. Abakumov, G.; et al. Organoelement chemistry: promising areas of growth and challenges. *Russ. Chem. Rev.*, **2018**, 87, (5), 393. DOI: 10.1070/rcr4795
5. Shcherbakova G.I., Apukhtina T.L., Krivtsova N.S., Varfolomeev M.S., Sidorov D.V., Storozhenko P.A. Fiber-forming organoyttroxanealumoxanes. *Inorg. Mat.* **2015**, 51, (3), 206-214. DOI: 10.1134/S0020168515030140.