

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОГАФНИЙКАРБОСИЛАНОВ

Постоянно возрастающие требования к высокотемпературным и высокопрочным наноструктурированным керамокомпозитам требуют проведения большого объема исследовательских работ направленных на создание новых материалов, обладающих комплексом свойств значительно превосходящих физико-механические показатели существующих материалов для работы в экстремальных условиях.

Элементоорганические олигомеры, в частности наногафнийкарбосиланы [1], являются предшественниками для получения компонентов высокотемпературных окислительностойких высокопрочных модифицированных кремнийкарбидных керамокомпозитов. Они позволяют применять принципиально иную «полимерную технологию» получения керамики пиролизом керамообразующих элементоорганических олигомеров.

Нами был исследован процесс пиролиза наногафнийкарбосиланов при 1500 °С в среде аргона и азота, получены образцы керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N₂). Процесс пиролиза проводили в две стадии. Первая стадия – пиролиз до 1100 °С в атмосфере аргона с получением рентгеноаморфной гафнийсодержащей карбидокремниевой керамики. Результаты исследований керамики–1100(Ar) методом порошковой рентгеновской дифракции приведены на рисунке 1.

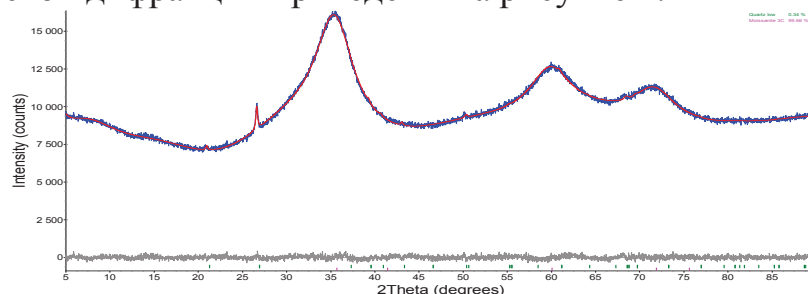


Рисунок 1 – Типичная дифрактограмма гафнийсодержащей карбидокремниевой керамики после первой стадии пиролиза при 1100°С в атмосфере аргона

Дифрактограммы образцов керамики–1100(Ar) были полностью описаны двумя фазами: сильно аморфизованным карбидом кремния (муассанит) в качестве основной фазы и углеродом (графит) (рисунок 1). Содержание графита не превышало 1.0 мас. %. Размер кристаллитов карбида кремния в образцах равен 1.2 – 3 нм.

В образцах керамики–1100(Ar), полученной после первой стадии пиролиза наногафнийкарбосиланов, не было найдено известных кристаллических фаз соединений гафния. Это показывало, что гафний в исследуемых образцах находится в аморфном состоянии или присутствует в образце как внедренный в кристаллическую решетку основной фазы [1,2]. Однако наличие гафния подтверждается рентгенофлуоресцентным методом анализа. Содержание гафния в керамических образцах составляло от 2.5 до 15.0 мас. %.

Поскольку в образцах керамики–1100(Ar) не было найдено известных кристаллических фаз соединений гафния, проводили вторую стадию пиролиза до 1500 °С в атмосфере аргона и азота.

Рентгеновские исследования образцов керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N₂) показали, что образцы низкокристаллические, наблюдаемые в них фазы имеют наноразмерный характер, что выражено в сильном уширении линий, за исключением фазы углерода (рисунок 2).

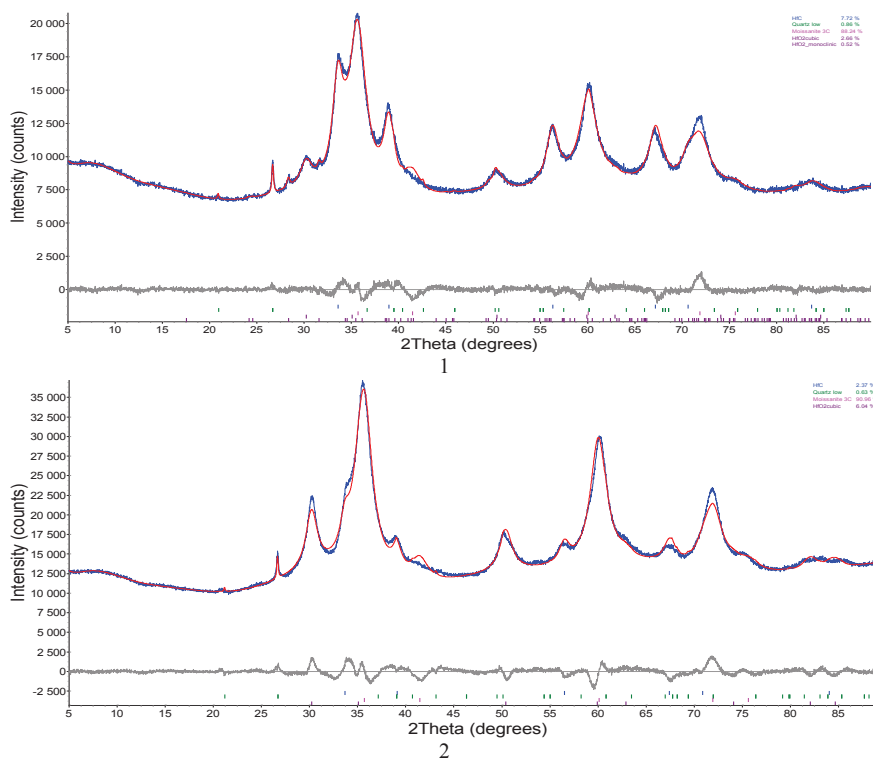


Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов керамики: 1 – 1500(Ar); 2 – 1500(N₂)

В образцах керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N₂) наблюдаются фазы карбидов гафния и кремния, а также углерода, содержание последнего составляет 0.3 – 0.4 об. %. Фазовый состав образцов керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N₂), рассчитанный по дифрактограммам (рисунок 2), представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав образцов керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N₂).

Тип фазы	Кристаллическая решетка	Параметры ячейки (Å)	Фазовый состав (об. %)	
			керамика–1500(Ar)	керамика–1500(N ₂)
C	ромбоэдрическая (R $\bar{3}m$)	a = 2.46 c = 10.04	0.31	0.4
SiC	гексагональная (P6 ₃ mc)	a = 3.07 c = 15.08	94.96	95.18
HfC	кубическая (Fm $\bar{3}m$)	a = 4.64	4.23	3.05
HfO ₂	тетрагональная (P4 ₂ /nmc)	a = 5.14 c = 5.25	0.47	1.37
	моноклинная (P2 ₁ /c)	a = 5.12 b = 5.18 c = 5.29 β = 99.3	0.03	–

На рисунке 3 представлены микрофотографии СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ поверхности керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N₂).

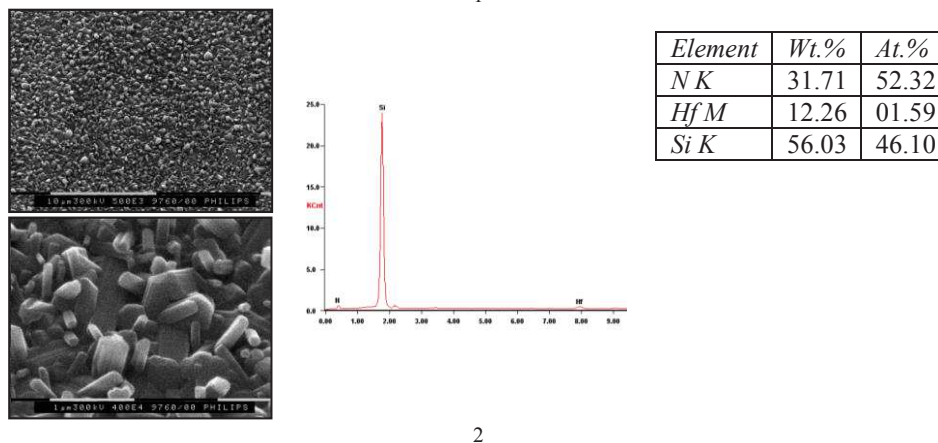
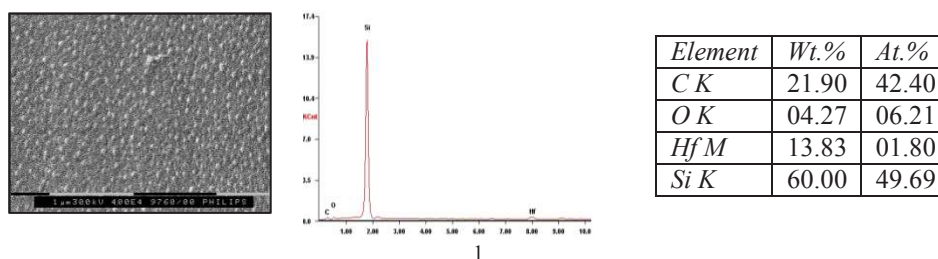


Рисунок 3 – СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ поверхности керамики: 1 – 1500(Ar); 2 – 1500(N₂)
Установлено, что пиролиз керамики–1100(Ar) при 1500 °С в

атмосфере азота приводит к образованию на поверхности нитрида кремния (рисунок 3), при этом данные СЭМ с ЭДС для растертого в порошок образца керамики–1500(N₂) (рисунок 4) аналогичны данным СЭМ образца керамики–1500(Ar) (рисунок 3.1). Это соответствует результатам рентгенодифракционных исследований (таблица 1).

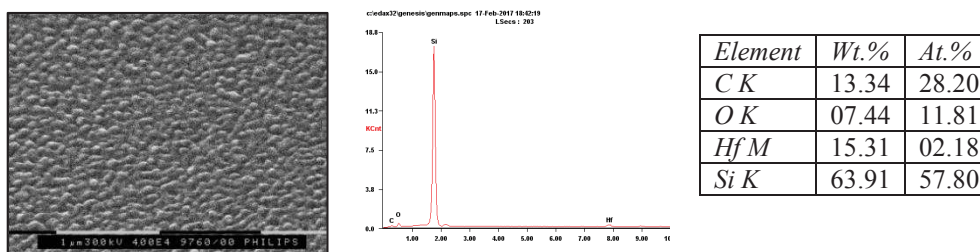


Рисунок 4 – СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ поверхности растертого в порошок образца керамики–1500(N₂)

Показано, что процесс пиролиза наногафнийкарбосиланов при 1500 °С в среде аргона и азота приводит к образованию низкокristаллической карбидокремниевой керамики, которая отличается не только химическим составом, но и морфологией поверхности. Необходимо отметить активность наногафнийкарбосиланов к следам кислорода. Об этом свидетельствует образование оксидов гафния как дополнительных фаз в процессе пиролиза при 1500 °С в аргоне и азоте. Причем среда, в которой проводят пиролиз, оказывает влияние только на поверхностный слой получаемой керамики. Именно поэтому пиролиз при 1500 °С в азоте приводит к образованию на поверхности в качестве дополнительных фаз нитрида кремния и углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, П.А. Стороженко, Д.В. Жигалов, Д.Г. Сидоров, Т.Л. Апухтина, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, М.Г. Кузнецова, Г.Ю. Юрков. Предкерамические наногафнийолигокарбосиланы. Неорган. материалы. 2014. Т.50. №4. С. 457-464.
2. G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, M.Kh. Blokhina, V.V. Shatunov, D.V. Sidorov, D.G. Sidorov, G.Yu. Yurkov. Nanometallocarbocsilanes: synthesis, physicochemical properties, structure. J. Chem. Chem. Eng. 2014. V. 8. No 3. P. 232-242.
3. G.I. Shcherbakova, M.Kh. Blokhina, P.A. Storozhenko, D.V. Zhigalov, M.S. Varfolomeev, A.I. Drachev, G.Yu. Yurkov. Thermal transformation of nanohafniumcarbocsilanes. Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 122–130.