

М. Шеффлер, А.С. Михальский

Университет Отто-фон-Герике, Магдебург

И.Л. Синани

Пермский государственный технический университет

ПОЛУЧЕНИЕ ТАНТАЛОКАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ ПИРОЛИЗА СИЛИКОНОВОГО ПОЛИМЕРА С ДОБАВЛЕНИЕМ АКТИВНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ВИДЕ ТАНТАЛА И ТАНТАЛА КАРБИДА

Описан метод получения танталокарбидной керамики, который дает снижение усадки практически до нуля и позволяет оценить общее значение пористости, что делает возможным получение деталей из керамики заданных размеров с удовлетворительными прочностными характеристиками.

Метод получения керамики с помощью прекерамических полимеров, получивший развитие в 60-х гг. XX в., является на данный момент одним из перспективных направлений, с помощью которого можно получить керамики с различными свойствами для нужд производства и населения. Основная проблема при получении керамик из прекерамических полимеров является усадка и пористость после пиролиза.

Производство керамических продуктов из полимерных прекурсоров было начато в ранние 60-е с сообщений F.W. Ainger, J.M. Herbert [1] и P.G. Chantrell, P. Popper [2] о получении неоксидной керамики. Первое преобразование полиорганосилок в керамику было проведено немецкими учеными W. Verbeek, G. Winter и M. Mausmann [3, 4, 5] в начале 70-х гг. прошлого века. Им удалось получить керамические волокна $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ небольшого диаметра, используемые в производстве высокотемпературных деталей.

Получение поликарбосилана было основано на двух фундаментальных работах: немецкого ученого G. Fritz [6], описавшего термическое разложение полисилоксана, и японского ученого S. Yajima [7], получившего SiC-волокна из поликарбосилана. С тех пор началось развитие методов получения разнообразной керамики. До настоящего времени ведутся работы по получению керамик с высокой устойчивостью к термошоку, твердостью, высокой температурой плавления, устойчивостью к агрессивным средам и др.

Для получения прекерамических полимеров на основе четырехвалентного силикона используют хлороорганосилоканы, с помощью которых получают

Наиболее изученные керамические материалы, полученные из прекерамических полимеров, – SiC, Si₃N₄, BN, B₄C, AlN. Также получены различные бориды, нитриды и карбиды переходных металлов, изучаются их свойства [17, 13].

Рассмотрим более подробно метод Active Filler Controlled Pyrolysis (AFCOP), описанный Р. Greil. Суть метода – получение керамики с помощью пиролиза прекерамического полимера с добавлением в него активного или инертного наполнителя. Первые опыты, проведенные с полимерами без наполнителей, выявили большие недостатки, такие как сильная усадка и резкое увеличение плотности по сравнению с исходным материалом. Это, в свою очередь, приводит к образованию трещин и пористости, а затем – к полному разрушению керамической детали. Добавление инертных наполнителей SiC, Si₃N₄, B₄C, BN [18] позволило сократить усадку и пористость, образующиеся во время превращения полимера в керамику, за счет объемного эффекта наполнителя. Применение активных наполнителей позволило практически полностью компенсировать усадку за счет расширения наполнителя вследствие реакции между ним и продуктами разложения полимерной фазы или газовой атмосферой (рис. 2). Таким образом, данный метод позволяет получить керамическую деталь, близкую к первоначальным геометрическим параметрам до пиролиза [19, 20, 21, 22].

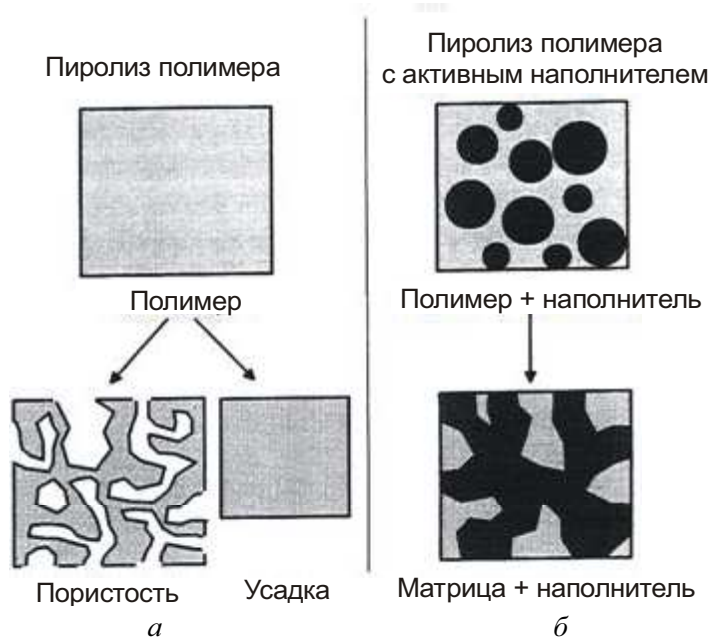


Рис. 2. Изменение структуры во время превращения «полимер – керамика»
а – пиролиз без наполнителя, вызывающий усадку и пористость;
б – пиролиз с активным наполнителем

В качестве активных наполнителей используют в основном переходные металлы с IV по VI группы периодической таблицы Менделеева, а также их силициды и бориды. Размер частиц порошка наполнителя составляет от 1 до 10 мкм. Частично к активному наполнителю добавляют инертный, для более равномерного распределения фазы активного наполнителя при уменьшении эффекта осаждения во время процесса. Материал, полученный таким методом, является пространственной цепью карбидов (пиролиз в Ar-атмосфере) или нитридов (пиролиз N₂-атмосфере) наполнителя, находящихся в наноструктурной матрице Si–O–C [22].

На основе метода AFCOP уже были получены материалы из таких соединений, как Si–O–C/TiC, Si–O–C–N/TiN, Si–O–C/SiC, Si–O–C–N/BN, для производства керамических деталей или для покрытия пористых материалов. Описанный выше метод лег в основу исследования TaC-керамики в магдебургском институте Отто-фон-Герике (Otto-von-Guericke Universität, Magdeburg) совместно с Пермским государственным техническим университетом.

Исследования заключаются в получении TaC-керамики из полисилоксана путем пиролиза до 1600 °С. В качестве полимера было приобретено два коммерческих полисилоксана под торговыми марками SILRES® МК PULVER и SILRES® H62 C фирмы Wacker Chemie (Германия). Полимеры различаются составом углерода, что позволит установить, в каком случае выход керамического продукта выше и соответствует ли он заданным свойствам. В качестве наполнителя используют Ta- и TaC-порошки.

Пиролиз полученной смеси полимера и наполнителя происходит в атмосфере аргона при температурах 400, 800, 1200, 1400 и 1600 °С. Исследования образцов происходят с помощью электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа. Изменение массы при изменении температуры измеряют с помощью термогравиметрического анализатора.

Данное исследование является первой частью, позволяющей более подробно изучить TaC-керамику и выявить температуру, при которой образуется керамика с удовлетворительными свойствами. Вторая часть исследования заключается в получении покрытия из TaC-керамики для графитового субстрата.

Список литературы

1. Herbert F.W., Ainger J.M. The preparation of Phosphorous-Nitrogen Compounds as Non-Proust Solids // *Special Ceramics*; ed. by P. Popper. – New-York: Academic Press, 1960. – P. 168.

2. Chantrell P.G., Popper P. Inorganic Polymers for Ceramics // *Special Ceramics*; ed. by P. Popper. – New-York: Academic Press, 1965. – P. 67.

3. Verbeek W. Materials Derived from Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Silicon Nitride and Methods of Their Production, Ger. Pat. № 2218960 (Bayer AG), Nov. 8, 1973 (U.S. Pat. № 3853567).
4. Verbeek W., Winter G. Silicon Carbide-Shaped Article and Process for the Manufacture Thereof, Ger. Pat. № 2236078 (Bayer AG), Mar. 21, 1974.
5. Winter G., Verbeek W., Mausmann M. Production of Shaped Articles of Silicon Carbide and Silicon Nitride, Ger. Pat. № 2243527, May 16, 1974 (U.S. Pat. № 3892583).
6. Fritz G. Die Thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, Z. Anorg. Allg. Chem., 286, 149(1956).
7. Yajima S., Hayashi J., Irmori M. Continuous Silicon Carbide Fiber of High-Temperature Strength // Chem. Lett. – 1957. – Vol. 9. – P. 931.
8. Silsesquioxanes / R.H. Baney [et al.] // Chem. Rev. – 1995. – Vol. 95. – P. 1409–1430.
9. Silazane derived ceramics and related materials / E. Kroke [et al.] // Mat. Sci. and Eng. – 2000. – Vol. 26. – P. 97–199.
10. Greil P. Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre ceramic Polymers // J. Am. Ceramic. Soc. – 1995. – Vol. 78[4]. – P. 835–848.
11. Wills R.R., Markle R.A., Mukherjee S.P. Siloxanes, Silanes, and Silazanes in the Preparation of Ceramic and Glasses // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1983. – Vol. 62. – P. 904.
12. Seyferth D., Wisemann G.H., Prud'homme C. A Liquid Silazane Precursor to Silicon Nitride // J. Am. Ceram. Soc. – 1983. – Vol. 66. –
13. Peuckert M., Vaahs T., Brück M. Ceramics from Organometallic Polymers // Adv. Mater. – 1990. – Vol. 2. – P. 398.
14. Yajima S., Hayashi J., Okamura K. Pyrolysis of Polycarbodiphenylsiloxane // Nature(London). – 1977. – Vol. 266. – P. 521.
15. Schliebs R., Ackermann J. Chemie und Technologie der Silicone I, Herstellung der Ausgangsmaterialien // Chemie in unserer Zeit. – 1987. – Vol. 21. – P. 4.
16. Schliebs R., Ackermann J. Chemie und Technologie der Silicone II, Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren // Chemie in unserer Zeit. – 1989. – Vol. 23. – P. 3.
17. Wynne K.J., Rice R.W. Ceramics via Polymer Pyrolysis // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1984. – Vol. 14. – P. 297.
18. Ceramic-Fiber Composite Processing via Polymer-Filler Matrices / J. Jamet Ceram. Eng. Sci. Proc. – 1984. – Vol. 5 [7–8]. – P. 677.
19. Greil P., Seibold M. Active-Filler-Controlled Pyrolysis (AFCOP) – A Novel Fabrication Route to Ceramic Composite Materials; in Ceramic Transactions

// Advanced Composite Materials; ed. by M. D. Sacks; American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991. – Vol. 19. – P. 43.

20. Greil P., Seibold M. Modelling Dimensional Change during Polymer-Ceramic Conversion for Bulk Component Fabrication // J. Mater. Sci. – 1991. – Vol. 27. – P. 1053.

21. Seibold M., Greil P. Composite Ceramics from Polymer // Advanced Material Processing; ed. by H.E. Exner and V. Schumacher; DGM Information GEellschaft, Oberursel, FRG, 1990. – Vol. 1. – P. 641.

22. Microstructure Development of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis / T. Erny [et al.] // J. Am. Ceramic. Soc. – 1993. – Vol. 76. – P. 207.

Получено 23.03.2010