ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КРЕМНЕЗЕМА И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА (УДП) В ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЯХ

В.А. Марков, К.Е. Нефедов, Ю.Н. Антуфьев *(г. Барнаул, Россия)*

При высокотемпературном нагреве жидкостекольной смеси модифицированной УДП, при взаимодействии УДП и компонентов жидкостекольной смеси, термодинамически возможно протекание твердофазных реакций с образованием нового ультрадисперсного высокотемпературного соединения способствующего разупрочнению жидкостекольной смеси.

Изучение проблемы о возможности протекания реакций низкотемпературного образования бескислородных соединений в процессе взаимодействия УДП и компонентов жидкостекольной смеси способствующих ее разупрочнению позволило установить, что в процессе отверждения жидкого стекла в структуру геля захватываются и прочно удерживаются частицы УДП имеющие ультрадисперсный вид, характеризующиеся высокой химической активностью в результате чего в структуре адгезивной оболочки формируются «соединения внедрения». Высокая однородность распределения компонентов (частиц УДП в жидком стекле) и аморфность продуктов деструкции гелеобразных связующих (образования аморфного SiO_2) способствует интенсификации процессов взаимодействия между компонентами золь-гельных связующих и их смесей с наполнителями при нагревании.

В процессе структурообразования и отверждения жидкостекольного связующего идет образование октамерных полиионов $(Si_8O_{20})^{8-}$, которые служат зародышами для образования коллоидных частиц. Они наращиваются за счет конденсирующихся на их поверхности ионов-мономеров и, в конце концов, становятся частицами кремнезема с сердцевиной из молекулярной SiO_2 и с поверхностью, несущей отрицательный заряд, благодаря группам SiOH. Такие структуры благодаря силоксановым связям способны создавать пространственные структуры – гели и силикагели с высокопористой структурой. Первичные частицы геля являются мельчайшими кристаллитами, структура которых сходна со структурой кристобалитов. Следовательно, в процессе гелеобразования происходит конденсация цепей с выделением воды и формированием надмолекулярной структуры изомеров типа кристобалита. Клубки кремнекислородных цепей уплотняются и превращаются в глобулы, поверхность которых состоит из силанольных групп. В ходе дальнейшей конденсации образуются кислородные мостики ≡ Si - O - Si ≡, прочно связывающие глобулы друг с другом. Таким образом, возникает глобулярная структура силикагеля, обуславливающая его пористость и большую удельную поверхность. Диаметр пор силикагелей зависит от условий его получения. Гели одного и того же состава часто имеют неодинаковую пористую структуру, например, неодинаковое распределение по объему геля микро- и макропор при постоянном их соотношении. Благодаря развитой поверхности гель кремниевой кислоты может удерживать до 330 молекул воды на каждой молекуле. Эта вода частично связана в гидроксильные соединения, а частично находится в порах.

Соединения внедрения формируются при затвердевании гелей в присутствии наноразмерных частиц УДП. Образующаяся первичная структура геля охватывает наноразмерные частица УДП и стягивается вокруг них огромным числом ван-дер-ваальсовых связей, возникающих при плотном контакте структурных единиц первичного остова, исключая свободный выход включенного вещества (частиц УДП и вода) из структуры надмолекулярных изомеров типа β-кристобалита. При этом образуются соединения внедрения – частицы УДП зажатые в структуре изомеров. Валентные силы соединений внедрения отсутствуют, в них присутствует пространственная связь. Силы ван-дер-ваальса, действующие на частицы включенного органического или неорганического вещества, весьма невелики. Энергия связи включенной частицы может оказаться достаточно большой из-за того, что одна включенная частица окружена многими молекулами основного включающего вещества, в гелях на основе жидкого стекла – молекулами SiO_2.

Следовательно, можно заключить, что в процессе гелеобразования жидкого стекла и его отверждении, в развитую систему пор гелей захватываются и прочно удерживаются частицы УДП имеющие ультрадисперсный

вид, характеризующийся высокой химической активностью. Высокая однородность распределения компонентов (частиц УДП в жидком стекле) и аморфность продуктов деструкции гелеобразных связующих (образования аморфного SiO_2 при нагревании) способствует интенсификации процессов взаимодействия между компонентами связующих композиций из жидкого стекла и УДП. Известно, что в большинстве случаев органика в гелях сохраняется до высоких температур, если высокотемпературное воздействие на гели производилось при значительных скоростях нагрева , присутствие наноразмерного углерода (частиц УДП) в структуре геля способствует образованию при низких температурах карбидовых фаз, например, SiC, в присутствии паров воды.

Кроме того, при воздействии высоких температур на композицию жидкое стекло + УДП создается плотная восстановительная атмосфера в микрообъемах «соединений внедрений», что в свою очередь вызывает кислородный дефицит. Известно, что при кислородном дефиците образуются правильные тетраэдры со связями Si-C вместо Si-O, за счет чего образуются первые координационные сферы SiC. По известным данным образования в гелях SiC возможно начиная с 500 °C. При более высоких температурах образование расплава ограничивает доступ кислорода внутрь каркаса аморфного SiO_2 «соединений внедрений», что способствует снижению возможности окисления УДП и синтезу бескислородных соединений, в первую очередь SiC, даже при обжиге на воздухе. Образование ультрадисперсного SiC при взаимодействии силикагеля и УДП идет по термодинамически возможной реакции: $SiO_2+3C = 2CO+SiC +Q$. Ряд исследователей отмечают участие SiO в процессах синтеза SiC. Образующийся активный аморфный SiO_2, восстанавливается до SiO и Si, особенно легко в защитных средах, что является предпосылкой образования бескислородных соединений SiC при низких температурах. Следовательно, сохранение углеродсодержащих компонентов в микрообъемах «соединении внедрении» при высокотемпературном нагреве, благодаря оплавлению геля, предопределяет синтез карбидов кремния из исходных компонентов, а создание восстановительной среды в микрообъемах «соединений внедрений» приводит к интенсификации синтеза бескислородных соединений.

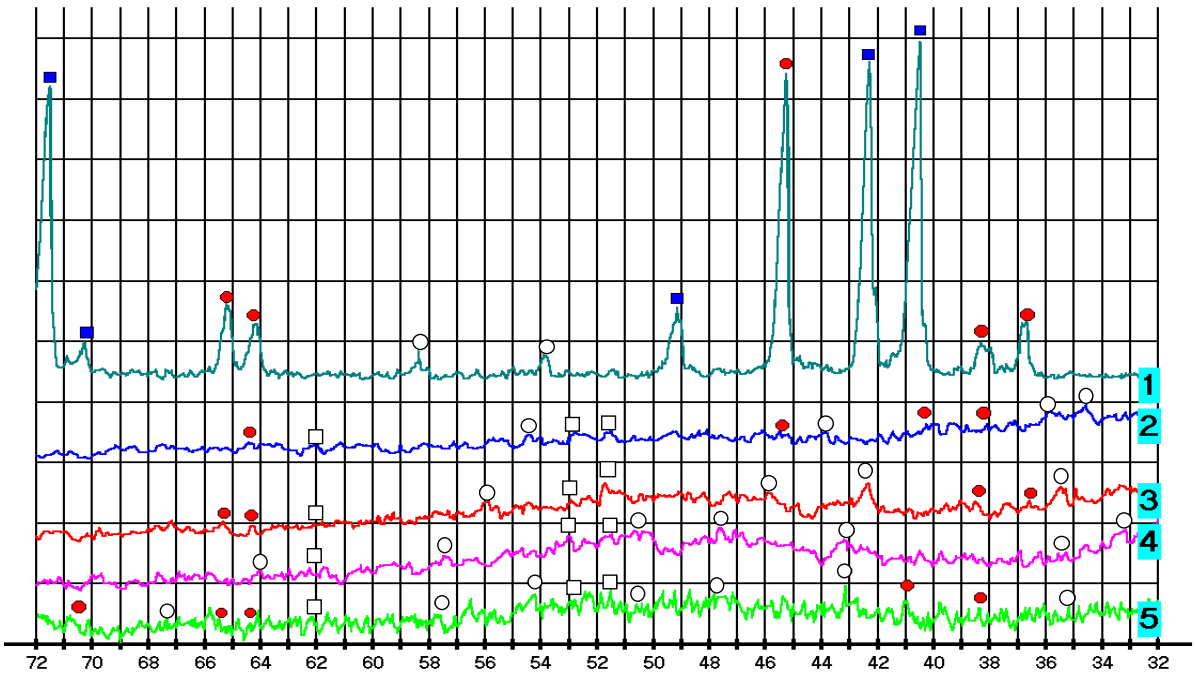

Рисунок 1 – Дифрактограммы композиций моделирующих адгезивную оболочку жидкостекольной смеси модифицированной УДП прокаленных при 1000 °C:
1 – эталон SiC; 2 – жидкое стекло + УДП; 3 – жидкое стекло+УДП+аморфный SiO_2; 4 – аморфный кремнезем+УДП 3:7; 5 – аморфный кремнезем+УДП 1:1.
■ – SiC; ● – β-SiC; □- графит C; ○ – кварц SiO_2

Рентгеноструктурный анализ термообработанных при 1000 ^{o}C композиций имитирующих состав адгезивной оболочки жидкостекольной смеси модифицированной УДП позволил установить, наличие пиков β-SiC на дифрактограммах композиций (рисунок 1).

Анализ дифрактограмм (рисунок 1) позволяет сделать обоснование того, что в процессе нагрева композиции жидкое стекло + УДП (рисунок 1 - 2) протекает процесс образования нового высокотемпературного ультрадисперсного (нано уровень) соединения β–SiC, что объясняется созданием в слоях формы термодинамических условий для протекания данной реакции; дифрактограмма композиции жидкое стекло+УДП+аморфный SiO_2 (рисунок 1 - 3) прогретой при 1000 ^{o}C также свидетельствует о протекании реакции с образованием β – SiC; на дифрактограмме композиции из аморфного SiO_2 + УДП (рисунок 1 - 4) не наблюдается пиков новообразований так как не соблюдается условие кислородного дефицита, однако при увеличении содержания УДП в композиции приводит к созданию плотной восстановительной атмосферы и синтезу β – SiC.