



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50391 (13) U
(51) МПК (2009)
C04B 35/56МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИН β -SiC

1

2

(21) u200911876

(22) 20.11.2009

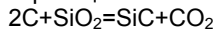
(24) 10.06.2010

(46) 10.06.2010, Бюл.№ 11, 2010 р.

(72) СЕМЧЕНКО ГАЛИНА ДМИТРІВНА, РОЖКО
ІРИНА МИКОЛАЇВНА, ШУТЄЄВА ІРИНА ЮРІЇВНА,
КУЩЕНКО МАРІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА, СТАРОЛАТ
ОЛЕНА ЄВГЕНІВНА(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) Спосіб синтезу наночастинок β -SiC, що включає хімічні реакції перетворень кремнійорганічної речовини при низьких температурах, який відрізняється тим, що як кремнійорганічну речовину використовують тетраетоксисилан або етилсилікат, який піддають механохімічній дії в процесі подрібнення з наповнювачем протягом 60-360 хвилин в шаровому або струйному млині при модифікуванні тугоплавкого наповнювача.

Корисна модель, що пропонується, відноситься до області кераміки, а саме, до синтезу нано- та ультрадисперсних порошків тугоплавких безкисневих сполук, що рекомендується для використання при розробці композиційних матеріалів.

Близьким за технічною суттю є спосіб синтезу SiC, який включає насичення деревесного вуглецю тетраетоксисиланом, гідроліз останнього аміачним розчином та випал при 1400°C в аргоні [1]. В результаті гідролізу тетраетоксисилана, розподіленому в структурних дефектах деревинного вуглецю, та поліконденсації утворюється гель в них. А в результаті піролізу гелю при термообробці гель перетворюється в ультрадисперсний SiO₂, який при взаємодії з вуглецем дерева утворює при випалі в аргоні при температурі 1400°C карбід кремнія за реакцією:



Основним недоліком способу-аналога [1] є те, що синтез SiC здійснюється при значно високій температурі - 1400°C, а частини SiC утворюють каркас, що наслідує структуру та форму окаменілості із дерева.

Найбільш близьким за технічною суттю є спосіб газофазного синтезу SiC, що включає хімічні реакції перетворень кремнійорганічної речовини, а саме триметилхлорсилана, за участю водню при температурі 750°C, в результаті яких при їх взаємодії утворюється SiC [2].

Цей спосіб можливий тільки в присутності водню, який необхідно вводити додатково, реакції супроводжуються виділенням великої кількості хлористих компонентів, що вимагає створення

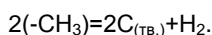
спеціальної герметичної апаратури та застосування захисних методів навколишнього середовища, що є основним недоліком способу-прототипу.

Задача корисної моделі полягає в тому, щоб забезпечити синтез наночастинок SiC при низьких температурах, в тому числі механохімічний, із продуктів кремнійорганіки без додаткового введення в реактор водню.

Технічний ефект забезпечується тим, що в рішенні, що пропонується і включає хімічні реакції перетворень кремнійорганічної речовини, і відрізняється тим, що в якості кремнійорганічної речовини використовують тетраетоксисилан або етилсилікат, які підвергають механохімічній дії в процесі подрібнення з наповнювачем протягом 60-360 хвилин в кульовому або струйному млині при модифікуванні наповнювача цією речовиною.

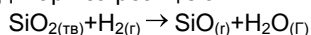
Позитивний результат забезпечується тим, що в процесі подрібнення наповнювача в кульовому або струйному млині, добавка тетраетоксисилану або етилсилікату підвергається дії стеричних факторів (тиск та температура, що виникають в області магнема-плазми при подрібненні), під дією яких проходить піроліз елементоорганічної речовини та термодеструкція утвореного гелевого кластеру із вихідного компонента, етоксильні та етильні групи, що були захвачені об'ємною структурою гелевого β -кristобалітового кластера з утворенням клатратів в нанореакторі - пустотах цього кластера, в результаті радикального механізму перетворюються в радикал (-CH₃), який є постачальником вуглецю для синтезу тугоплавких сполук за реакцією:

(13) U
(11) 50391
(19) UA

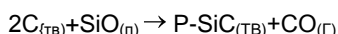


Таким чином утворюються клатрати вуглецю в SiO_2 .

В середині нанореактора (пустот гелевого р-кristобалітового кластера) водень створює відновлювальне середовище, за допомогою якого SiO_2 відновлюється до монооксиду кремнія SiO у вигляді пари за реакцією:



Пара SiO осідає на вуглецеву підложку, що вже утворилась в нанореакторі - пустотах гелевого Р-кristобалітового кластера. В результаті взаємодії наночастинок вуглецю та монооксиду кремнія синтезуються наночастини $\beta\text{-SiC}$ за такою реакцією:



при температурі нижче 753 К в точках співудару куль при помелі.

Використання запропонованої корисної моделі «Спосіб синтезу наночастинок SiC », що включає

хімічні реакції перетворень кремнійорганічної речовини, і відрізняється тим, що в якості кремнійорганічної речовини використовують тетраетоксисилан або етилсилікат, які підвергають механохімічній дії в процесі подрібнення з наповнювачем протягом 60-360 хвилин в кульовому або струйному млині при модифікуванні наповнювача цією речовиною, дає можливість одержувати зародки наночастинок SiC в селеному кластері при надзвичайно низьких температурах на поверхні зерен наповнювача, які при гарячому або звичайному спіканні модифікованого наповнювача утворюють щільну матрицю, що самоармується глобулами наночастинок SiC розміром від 10 до 30 нм або нитковидними кристалами SiC та Si_3N_4 товщиною до 100 нм. В результаті можна створювати КМ із високою міцністю на вигін та високою тріщиностійкістю.

Спосіб синтезу представлено в таблиці.

Таблиця

Спосіб синтезу наночастинок SiC

Найменування показників	Параметри					
	поза межеві	1	2	3	поза межеві	прототип
Вихідний компонент для синтезу	ТЕОС	ЕТС	ТЕОС	ЕТС	ЕТС	CH_3SiCl_3
Необхідність наявності водню для синтезу SiC	+	+	+	+	+	+
В результаті реакцій виділяється H_2	так	так	так	так	так	ні
Виділення хлору при синтезі	ні	ні	ні	ні	ні	так
Наявність нанореактору	так	так	так	так	так	ні
Зовнішній підігрів реактору з підводом тепла	ні	ні	ні	ні	ні	так
Температура стінок реактору при синтезі наночастинок SiC , К	348	343	323	303	333	До 1000
Синтез наночастинок в мікроб'ємі (в точці співудару тіл для подрібнення)	+	+	+	+	+	-
Синтез наночастинок в макроб'ємі	-	-	-	-	-	+
В результаті якої реакції утворюється вуглець та SiC	1) $(-\text{CH}_3)_2=2\text{C}+3\text{H}_2$ 2) $\text{SiO}_2+\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}+\text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{C}+\text{SiO}=\text{SiC}+\text{CO}$					$\text{CH}_3\text{SiCl}_3=\text{SiC}+3\text{HCl}$
Необхідність додаткового введення водню для синтезу SiC	ні	ні	ні	ні	ні	так
Наявність нанореактору	так	так	так	так	так	ні
Температура синтезу, К, SiC	753	723	733	723	763	1023
Розмір частин SiC , нм	30	4-10	4-10	4-10	До 30	100-500
Вид SiC	$\beta\text{-SiC}$	$\beta\text{-SiC}$	$\beta\text{-SiC}$	$\beta\text{-SiC}$	$\beta\text{-SiC}$	$\alpha\text{-SiC}$

Як видно із таблиці, запропонований спосіб забезпечує синтез нанорозмірного $\beta\text{-SiC}$, нанореактором для його синтезу є пустоти гелевого β -кristобалітового кластера, які утворюються в результаті піролізу ТЕОС або ЕТС та поліконденсації золю з утворенням полісилоксанових ланцюжків, вихідним компонентом для синтезу наночастинок безкисневої сполуки $\beta\text{-SiC}$ є радикали $(-\text{CH}_3)$, що є

гостем в пустотах гелевого кластера, тобто в створеному нанореакторі в процесі механохімічних реакцій. Саме те, що при нагріванні в точках магма-плазми спостерігається колапсування нанореактору - пустот в гелевому кластері, кисень в них не проникає, і з радикалів $(-\text{CH}_3)$ утворюється атомарний вуглець та водень. Атомарний вуглець - один із необхідних компонентів для синтезу SiC ,

водень створює відновлювальне середовище, під дією якого відновлюється хазяїн клатратів $-\text{SiO}_2$ до монооксида SiO у вигляді пару. Пара SiO осідає на підложку із атомарного вуглецю. Саме так синтезується нанорозмірний $\beta\text{-SiC}$. в процесі механохімічних дій. При модифікуванні порошків тугоплавких сполук при подрібненні їх з добавкою тетраетоксисилану або етилсилікату, створюються подібні процеси, як і при нагріванні гелів із них. Запропонований спосіб синтезу $\beta\text{-SiC}$ на поверхні модифікованого наповнювача забезпечує одержання високоміцних та тріщиностійких конструкційних матеріалів на засаді порошків B_4C , SiC , що модифіковано ТЕОС та ЕТС, та корундових покриттів для захисту графіту від окиснення, в матрицях яких синтезуються наночастини $\beta\text{-SiC}$, утворюючи самоармовані цими наночастинами щільні матриці із модифікованих порошків.

Найкращі показники одержано при використанні параметрів синтезу $\beta\text{-SiC}$, що вказано в прикладі 2. Поза межі характеристики синтезу SiC збільшують розмір наночастинок SiC , незначно підвищують температуру синтезу, але запропонований спосіб синтезу забезпечує синтез SiC нижче 1023К, як це має місце в прототипі.

Запропонований спосіб синтезу $\beta\text{-SiC}$ можна рекомендувати при модифікуванні порошків тугоплавких сполук, що будуть використовувати в наступному для одержання тріщиностійкої кераміки із модифікованих алкоксидом кремнія (ТЕОС, ЕТС)

тугоплавких порошків, щільних покриттів, тріщиностійких литих виробів складної конфігурації тощо.

Зазначений спосіб синтезу невідомий із джерел вітчизняної та іноземної інформації, встановлено авторами вперше, що свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

В порівнянні з відомими рішеннями запропонована корисна модель має такі переваги:

- забезпечує низькотемпературний синтез нанорозмірного SiC із алкоксиду кремнію та ЕТС.

- відпадає необхідність вводити додатково водень, який необхідно мати для синтезу SiC із кремнійорганіки, він є продуктом хімічних реакцій, які проходять при перетворенні в процесі механохімічної дії вихідного радикалу ($-\text{CH}_3$), який утворюється з алкоксидних або алкільних груп продуктів гідролізу ТЕОС та ЕТС.

- забезпечує синтез $\beta\text{-SiC}$, а не $\alpha\text{-SiC}$.

- для синтезу $\beta\text{-SiC}$ залучаються продукти термодеструкції вихідних компонентів для модифікації порошків тугоплавких сполук, що поліпшує екологію навколишнього середовища.

- в процесах не утворюються хлорвміщуючі продукти, що також покращує екологічне становище.

Джерела інформації:

1. Ota T., Takahashi M, Hibi T., Ozawa M, Suzuki S., Hikichi Y., Suzuki H. // J. Amer. Ceram. Soc. - 1995. - V.78. - №11. - P.3409-3411.

2. Backer J.A., Tucker T.N., Meyer N.F. // J. Appl. Phys. - 1968. - V.39. - P.4365-4368.