

УДК 678.84

А.М. Шестаков¹**КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ: МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА (обзор). Часть 1**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-21-33

Рассмотрен процесс пиролиза полимеров-прекурсоров, а также показано влияние различных параметров технологических процессов получения керамики на ее состав, структуру и свойства. Представлены основные типы бинарной, трехкомпонентной и многокомпонентной кремнийсодержащей керамики, способы ее получения, особенности структуры и свойств, определены перспективные направления применения. Отмечена возможность получения пористых керамических материалов (керамических пен) с контролируемой пористостью и композиционных керамических материалов с заданным составом.

Ключевые слова: карбонитрид кремния, керамика, керамические пены, кремнийорганические полимеры, оксикарбид кремния, пиролиз.

А.М. Shestakov¹**CERAMICS BASED ON ORGANOSILICON POLYMERS-PRECURSORS: MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES (review). Part 1**

The paper considers the process of pyrolysis of polymers-precursors, and also shows the influence of various parameters of technological processes for obtaining ceramics on its composition, structure, and properties. The main types of binary, ternary and multicomponent silicon-based ceramics, methods of its preparation, features of structure and properties are considered, and promising directions of application of ceramics are determined. The possibility of obtaining porous ceramic materials (ceramic foams) with controlled porosity and ceramic composite materials with a given composition is noted.

Keywords: silicon carbonitride, ceramics, ceramic foams, organosilicon polymers, silicon oxycarbide, pyrolysis.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Одной из основных задач, решаемых в процессе создания перспективных образцов авиационной и ракетно-космической техники с целью повышения их технических характеристик, является увеличение диапазона температур эксплуатации элементов конструкций и узлов летательных аппаратов.

Ведущие мировые производители авиационной и ракетно-космической техники, такие как General Electric (США), Rolls-Royce High Temperature Composite Inc. (США), Snecma Propulsion Solide (Франция), активно проводят фундаментальные исследования по созданию керамических материалов с высокими (1300–1600 °С) и сверхвысокими (2000–2500 °С) рабочими температурами. Однако керамические материалы имеют ряд ограничений для применения в связи с высокой хрупкостью и низкой трещиностойкостью

монолитной керамики. К другим ограничениям можно отнести проблематичность изготовления деталей больших габаритов и сложной конфигурации.

Тенденции развития современных технологий связаны с интенсивным проведением работ по созданию и исследованию керамических композиционных материалов с использованием элементоорганических полимерных прекурсоров с целью освоения высоких температур и обеспечения больших ресурсов работы теплонагруженных изделий. Создание керамической матрицы на основе элементоорганического полимерного прекурсора позволит реализовать керамические композиционные материалы на основе гетерофазных систем, обеспечивающих им превосходство по физико-механическим и теплофизическим свойствам по сравнению с традиционной монолитной керамикой [1–11].

Известно, что введение в состав матрицы керамического композита наряду с карбидом кремния наноразмерных частиц карбидов, боридов и нитридов тугоплавких металлов (Zr, Ti, Hf) стабилизирует ее структуру до температур 1500–1600 °С.

Керамические композиционные материалы на основе элементоорганических полимеров представляют собой один из наиболее важных классов новых, перспективных с практической точки зрения синтетических материалов. Интерес к таким материалам обусловлен также их высокими удельной прочностью и трещиностойкостью при повышенных температурах.

Метод инфильтрации наполнителя элементоорганическим полимерным прекурсором с последующим пиролизом является одним из наиболее эффективных с точки зрения технологии и затрат времени при получении композитов. Более того, с использованием данного метода могут быть получены композиты с матрицей, содержащей в составе наночастицы тугоплавких карбидов, нитридов и боридов различных металлов, высокие температуры плавления которых (для карбида циркония она равна 3400 °С) позволяют получать класс материалов, находящих свое применение в изделиях тепловой защиты для сверх- и гиперзвуковых летательных аппаратов. Следует отметить также, что в настоящее время за рубежом активно ведутся исследования в области создания полимерных прекурсоров и керамических композитов на их основе (продукты компаний Starfire Systems, США; KiON Defense Technologies Inc., США; COI Ceramics Inc., США) [12–15].

В работе [16] представлена информация о типах и способах синтеза основных кремнийорганических полимеров, используемых в качестве прекурсоров керамики (PD-керамики), освещены процессы формования и отверждения полимеров, а также рассмотрены типы применяемых функциональных наполнителей для полимеров.

В первой части данного обзора описан процесс пиролиза полимеров-прекурсоров, а также рассмотрено влияние параметров процессов переработки полимеров на основные характеристики керамического продукта, такие как состав, микроструктура, плотность и пористость, а также на его механические свойства. Представлены основные типы бинарной, трехкомпонентной и многокомпонентной кремнийсодержащей PD-керамики, способы ее получения, особенности структуры и свойств, определены перспективные направления применения. Отмечена возможность получения пористых керамических материалов (керамических пен) с контролируемой пористостью и композиционных керамических материалов с заданным составом.

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Превращение «полимер–керамика»

На рисунке представлена схема термической деструкции основных типов кремнийорганических полимеров, на основе которых в результате пиролиза при температуре ~ 1000 °С может быть получена аморфная керамика составов SiC , $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ и $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$, при этом соотношение Si/X (где $\text{X} - \text{C}, \text{O}, \text{N}$ и $\text{N}=\text{C}=\text{N}$) может варьироваться. Путем выбора органических заместителей (R_1 и R_2) при атоме кремния также можно контролировать соотношение Si/C .

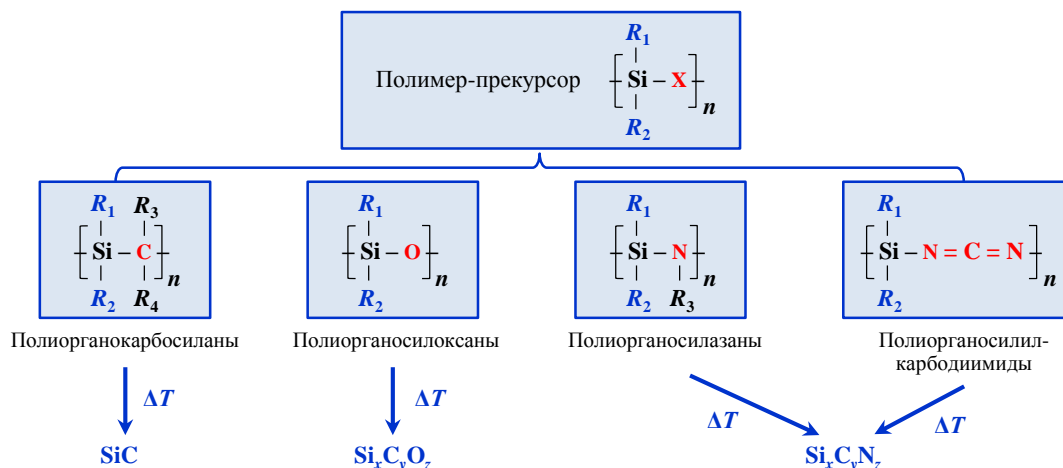


Схема термической деструкции основных типов кремнийорганических полимеров [17]

Для количественного анализа и подробного исследования термодеструкции полимеров наряду с оптимизацией данного процесса наиболее удобным является метод термогравиметрического анализа (ТГА-метод). С целью исследования *in situ* летучих примесей и продуктов деструкции полимеров можно проводить ТГА-анализ совместно с масс- или инфракрасной спектроскопией.

После формования и отверждения (межмолекулярной сшивки) прекерамический полимер может быть превращен в керамику. Основные этапы данного процесса описаны в работе [17]. Такое превращение приводит к деструкции и удалению органических групп (метильных, фенильных и винильных), а также Si-H -, Si-OH - и Si-NH_x -групп. Такие процессы могут протекать как в условиях высоких температур, так и вне таковых, однако обычно используется печной пиролиз, при котором продувочный газ непрерывно удаляет продукты термодеструкции полимеров из системы [18].

Горячее прессование и искровое плазменное спекание применяются, как правило, для уплотнения керамических порошков после пиролиза, а не как способы их получения, поскольку удаление газов в процессе обработки непиролизованных порошков (порошков полимеров) может привести к разрушению формы [19–21]. Химическое осаждение из газовой фазы и плазменное напыление используются для получения керамических покрытий, образование которых происходит в процессе термодеструкции полимеров-прекурсоров в плазме или на нагретом субстрате. Быстрый отжиг силиконов обеспечивает формирование покрытий, применяемых в качестве защитных и диэлектрических слоев в электронных устройствах. Такие покрытия обычно получают на воздухе, поэтому по химическому составу они представляют собой диоксид кремния (SiO_2) [22].

Пиролиз лазером – еще один способ получения керамических покрытий, однако в этом случае интенсивность лазерного излучения должна быть тщательно подобрана во избежание разрушения субстрата, а полимерный прекурсор – обладать способностью

к абсорбции такого излучения, что обеспечивается, в частности, добавлением углерода. Лазерный пиролиз можно применять для получения наноразмерных порошков путем направленного облучения аэрозолей, а в условиях высоких давлений (при использовании, например, ячейки с алмазными наковальнями) могут быть получены новые керамические материалы на основе соединений углерода и азота, кремниевая шпинель, нитриды циркония и гафния с интересной структурой и особыми механическими свойствами [17, 23].

В работе [24] показан пример микроволнового пиролиза керамообразующих полимеров. Такой способ пиролиза имеет ограниченное применение в связи с тем, что чистые полимеры не поглощают микроволновое излучение и требуют введения специальных наполнителей типа SiC или C. Можно предположить, что различные способы термообработки полимеров-прекурсоров оказывают влияние как на количественный выход керамики, так и на ее фазовый состав. Ионизирующее излучение является низкотемпературным способом получения керамических покрытий из пленок полимеров-прекурсоров. Образование керамики происходит в данном случае за счет удаления атомов водорода при разрыве связей C–H, при этом часть остаточного углерода образует алмазоподобные кластеры, которые придают покрытиям высокую твердость и люминесцентные свойства [17, 25, 26].

Получение PD-керамики. Технологические процессы и свойства продукта

Превращение керамообразующего полимера-прекурсора в PD-керамику представляет собой сложный процесс, основанный в настоящее время на целом ряде «гибких» технологических подходов, цель которых – получение керамического материала с необходимыми свойствами. В работе [17] приведен перечень параметров технологического процесса получения PD-керамики, определяющих основные характеристики продукта, такие как состав, микроструктура, плотность, пористость и иные дефекты структуры, а следовательно, его физико-механические свойства и области применения.

Физико-химические свойства полимеров-прекурсоров напрямую определяют способы и условия их переработки, т. е. метод формования прекурсора должен быть максимально адаптирован к его индивидуальным характеристикам. Например, такие типы прекурсоров, как полисилазаны и поликарбосиланы, чувствительны к влажности окружающей среды и способны вступать в реакцию с кислородом, поэтому требуют особых условий при переработке [27, 28]. Степень сшивки прекурсоров может существенно влиять на их способность к пластическому формованию, приводя к снижению текучести и образованию остаточной пористости в материале [29]. Геометрическая форма наполнителей (особенно в случае высокого аспектного отношения) может привести к неравномерной усадке материала при пиролизе и его деформации. Размер частиц наполнителя влияет на его реакционную способность с материалом матрицы, что особенно важно в случае металлических порошков ввиду возможного наличия остаточного количества непрореагировавшего вещества в ядрах частиц наполнителя [30]. Тип окружающей среды, в которой проводят получение керамики, также может существенно влиять на ее состав даже при отсутствии активных наполнителей. Так, содержание остаточного кислорода в инертном газе особенно нежелательно при производстве тонких пленок, поскольку может привести к снижению количества углерода в материале. Давление газа также важно – например, вакуум ускоряет протекание реакций карботермического восстановления, что способствует кристаллизации керамики. В условиях повышенного давления, создаваемого механически либо сжатым газом, как показано в работах [31, 32], реакции карботермического восстановления, протекающие при высокой температуре, замедляются, что препятствует кристаллизации керамики. В работе

[20] продемонстрировано, что использование азота высокого давления (до 200 ат) приводит к включению некоторого его количества в структуру керамики, придавая ей особые свойства – например, электропроводность. Скорость подъема температуры в процессе пиролиза прекурсора оказывает влияние как на количество образующегося керамического материала в связи с улетучиванием неотвержденных олигомеров при высокой скорости нагревания и низкой реакционной способности, так и на его состав. Быстрый подвод энергии, как и в случае использования лазера, позволяет получать тонкие керамические покрытия на воздухе, избегая загрязнения их кислородом.

В целом температурные параметры технологического процесса переработки полимера в керамику, такие как скорость нагревания материала, его максимальная температура и продолжительность экспозиции, существенно влияют на его состав, микроструктуру и степень кристалличности. От скорости нагревания также зависит количество дефектов (пор, трещин) в материале, образующихся в результате удаления газообразных продуктов пиролиза, поэтому для изделий больших размеров скорость нагревания должна быть достаточно низкой (~ 2 °С/мин или менее), по крайней мере в области температур перехода полимера в керамику [33].

В заключение следует отметить, что керамообразующие полимеры, обладая уникальным по сравнению с «традиционными» полимерами комплексом свойств, сами по себе (без превращения в керамику) находят применение для получения изделий с высокой термо- и хемостойкостью – например, микрореакторов и антиграффити покрытий [17, 34–36].

Типы и свойства PD-керамики на основе кремния

Кремнийсодержащие керамические материалы классифицируют на безоксидную и силикатную керамику. Безоксидная керамика, в свою очередь, может быть разделена на бинарную, трех- и многокомпонентную керамику согласно ее составу. Такое разделение в некоторой степени условно, так как керамика, полученная путем пиролиза полимеров-прекурсоров, имеет, как правило, сложный состав. Например, бинарная керамика состава Si_xN_y , полученная на основе полиорганосилазанов, всегда содержит в своем составе некоторое количество углерода. Поэтому, говоря о бинарной или трехкомпонентной керамике, подразумевают обычно число основных элементов в ее составе [37].

Бинарная PD-керамика

Карбид (SiC) и нитрид кремния (Si_3N_4) – два наиболее распространенных типа кремнийсодержащей бинарной PD-керамики, получаемой на основе полиорганокарбосиланов и полиорганосилазанов и обладающей высокими механической прочностью и хемостойкостью. Полиорганокарбосиланы, которые путем пиролиза могут быть превращены в карбид кремния, широко используются для получения порошков, пен, волокон, покрытий и композиционных материалов. Например, в работе [38] получен обогащенный углеродом SiC-порошок путем пиролиза полиорганокарбосилана при температуре ~ 1900 °С. В статье [39] представлен способ получения вспененного карбида кремния с контролируемой пористостью. Полиорганокарбосилан получен путем термической перегруппировки полидиметилсилана, а затем продукт модифицирован эпоксидной смолой при растворении его в смеси эпоксидной смолы и тетрагидрофурана. Пены получены пиролизом композиции при температуре 1200 °С в вакуумной печи. С повышением содержания эпоксидной смолы пористость материала увеличивалась, а плотность уменьшалась. Предел прочности при сжатии увеличивался с повышением температуры термообработки.

В работе [40] представлена технология получения нановолокон SiC из смеси полиорганосилана и полистирола путем электроспиннинга с последующим пиролизом. Волокна сформованы из раствора полимерной композиции и отверждены под действием УФ-излучения. После пиролиза при температуре 1200 °С получены неорганические волокна со структурой «ядро–оболочка» состава SiC/SiO₂, имеющие средний диаметр 50 нм. Непрерывные SiC-волокна с разной толщиной углеродного слоя получены в работе [41] при различных режимах пиролиза кремнийорганических полимеров.

Композиты на основе карбида кремния могут найти широкое применение благодаря их высоким термостойкости и прочности, а также низкой плотности. Существует целый ряд публикаций, описывающих процесс получения SiC-композитов на основе полиорганокарбосиланов. Так, в работе [42] проведены исследования влияния температуры на микроструктуру и механические свойства композита состава C_f/SiC, полученного на основе кремнийорганических полимеров. Прочность при изгибе такого композита уменьшается с увеличением продолжительности и температуры термообработки (до 1600–1800 °С). В исследовании [43] получен композит состава SiC_f/SiC с интерфазой на основе нитрида бора (BN) и показан значительный вклад интерфазы в увеличение механической прочности композита. Кроме того, известны сообщения о получении на основе полимеров-прекурсоров ряда композитов таких составов, как ZrC/SiC, Al₂O₃/SiC, SiAlON/SiC и углеродные нанотрубки/SiC [37].

Нитрид кремния – еще один представитель бинарной кремнийсодержащей керамики, известный своими превосходными механическими свойствами, низким температурным коэффициентом линейного расширения и высокой устойчивостью к термоудару. Керамика состава α-Si₃N₄ может быть успешно получена из полисилазанов [44–46] путем их термоотверждения и последующего пиролиза при температуре 1250 °С в атмосфере азота. В работе [47] получен композит на основе кварцевого волокна и матрицы состава Si₃N₄–BN, синтезированной пиролизом полиборсилазана. Результаты исследования механической прочности композита показали, что материал имеет высокий предел прочности при изгибе (101,8 МПа) и хорошие теплофизические свойства. В ряде работ, посвященных PD-керамике, синтезированной пиролизом полиорганосилазанов, отмечено, что ввиду наличия в их составе углерода образующаяся керамика по составу представляет собой, как правило, карбонитрид кремния (SiCN) вместо ожидаемого нитрида кремния (Si₃N₄) [37].

Трехкомпонентная PD-керамика

Полиорганосилоксаны, полиорганосилазаны и полиорганокарбосиланы – основные типы кремнийорганических полимеров-прекурсоров, использующихся для получения трехкомпонентной PD-керамики: оксикарбида кремния (SiOC) и карбонитрида кремния (SiCN). Состав и свойства такой керамики могут быть изменены в определенных пределах при выборе соответствующего полимера-прекурсора и технологических параметров его переработки.

Оксикарбид кремния, особенно пористой структуры, привлекает внимание благодаря его превосходной окислительной стойкости, высокой термо- и износостойкости. Он находит применение в качестве носителя катализаторов и изоляционного материала, а также используется для изготовления аккумуляторных анодов [37].

Кремнийорганические полимеры-прекурсоры способны образовывать пены благодаря своим реологическим свойствам и могут формировать поры в процессе отверждения и пиролиза. Все это упрощает процесс получения пористой керамики на их основе. Например, в работе [48] рассмотрен процесс получения пористой SiOC-керамики

из композиций на основе полидиметилсилоксана при его различной концентрации, при этом открытая пористость составляла от 69,9 до 83,4 %, а средний диаметр пор от 0,59 до 1,25 мм соответственно. Следует отметить, что полиуретан и полиметилметакрилат являются наиболее распространенными «жертвенными» компонентами, которые используются для получения керамических пен на основе оксикарида кремния. В работе [49] описан процесс получения макро- (100–600 мкм) и микропористой (~8 мкм) SiOC-керамики с помощью введения полиуретановых и полиметилметакрилатных микросфер в качестве «жертвенных» материалов в полиорганосилоксан. Полученный материал имел плотность 0,25–0,85 г/см³ и предел прочности при сжатии в диапазоне 2–18 МПа.

Карбонитрид кремния (SiCN), получаемый на основе полиорганосилазанов, обладает особыми свойствами, включая высокие термостойкость и механическую прочность, а также превосходную трещиностойкость. Аморфная SiCN-керамика может быть получена при 1000 °С, а при повышении температуры она склонна к разделению на SiC, Si₃N₄ и свободный углерод. При температуре >1800 °С в структуре керамики наблюдается образование β-SiC-фазы в результате реакции между нитридом Si₃N₄ и свободным углеродом. Процесс кристаллизации SiCN-керамики исследован в работе [50]. Такая керамика с заданным соотношением C/Si может быть получена благодаря изменению соотношения полиорганокарбосилана и полиорганосилазана в исходной смеси-прекурсор. Температура кристаллизации SiCN-керамики повышается с увеличением соотношения C/Si. Характер кристаллизации аморфной SiCN-керамики зависит от ее химического состава, молекулярной структуры и гомогенности. Присутствие азота, например, препятствует кристаллизации карбида SiC, так что при высоком его содержании в полимере-прекурсор происходит образование SiN₄. В работе [51] успешно контролировали соотношение C/Si с помощью введения фенильных групп в полиорганосилилкарбодиимида. Различные боковые заместители, связанные с основной цепью кремнийорганического полимера, могут оказывать влияние на поведение будущей керамики при высоких температурах. Так, с увеличением количества углерода повышается и термостойкость керамики благодаря «защите» аморфного нитрида кремния слоями графена, образованного из углерода, содержащегося в исходном полимере-прекурсор.

В работе [52] представлен процесс получения керамических пен состава SiC/Si₃N₄ при погружении вспененного полиуретана в раствор полиорганосилана, содержащего различное количество порошка Si₃N₄. Полиорганосиланы использовали в качестве прекурсоров карбида кремния, а порошок нитрида кремния выступал в качестве инертного наполнителя для получения композита требуемого состава (SiC/Si₃N₄), который обладал упорядоченной открытой пористой структурой. Аналогично в работе [53] показан метод получения пористой SiCN-керамики на основе полиорганосилазана и порошка Si₃N₄ как инертного наполнителя. После пиролиза при температуре 1000 °С фаза SiCN частично заполняла пустоты между инертным наполнителем, т. е. получена пористая композитная керамика состава SiCN/Si₃N₄ с пористостью ~34 %. Однако последующее спекание керамики под давлением газа приводит к образованию SiC- и Si₃N₄-фаз из фазы SiCN. В работе [54] предложено использовать разработанный на основе полиорганосилазана композит состава SiCN/графит в качестве материала для изготовления электродов (анодов) в литий-ионных батареях. Коммерчески доступный полиорганосилазан и графит смешивали в равном весовом соотношении и получали композит состава SiCN/графит в процессе пиролиза при температурах 950, 1100 или 1300 °С. Описанная выше область применения керамического композита являлась актуальной и для авторов работы [55], которые смогли получить обогащенную углеродом SiCN-керамику на основе разветвленного полиорганосилазана и полиорганосилилкарбодиимида.

Для более полного освещения вопроса о типах кремнийсодержащей PD-керамики следует рассмотреть некоторые работы, посвященные многокомпонентной керамике. Итак, существует два основных способа получения такой керамики. Например, керамика состава SiBCN может быть получена напрямую из борсодержащих кремнийорганических полимеров. Другой способ получения многокомпонентной PD-керамики – введение наполнителей в прекерамические полимеры. Так, в работах [56–58] получена керамика состава SiAlON на основе полиорганосилазанов, наполненных порошками Al_2O_3 , AlN и Si_3N_4 , при температуре >1450 °C, а также керамика на основе муллита ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) из того же полиорганосилазана, наполненного наночастицами Al_2O_3 . В статье [59] показано, что получена композитная керамика состава SiOC/FeSiCr/SiC на основе полиметилсилсесквиоксана и порошковых наполнителей FeSiCr и SiC.

В заключение отметим, что трехкомпонентная PD-керамика (SiOC- и SiCN-керамика) имеет высокие перспективы применения в качестве высокотемперостойкого конструкционного материала. Особенно следует отметить возможность получения пористых и композиционных материалов. Во многих исследованиях представлены способы регулирования состава керамических композитов, а также получения пористых структур с заданным размером пор, необходимым для успешного практического применения материала. В области биомедицины SiOC-керамика, как стабильный и нетоксичный материал с иерархической пористой структурой, является перспективной с точки зрения ее использования в качестве носителя лекарственных препаратов [37].

Микроструктура PD-керамики

Такой материал, как PD-керамика, имеет сложную микроструктуру, которая к тому же подвержена существенным изменениям при температурах >1000 °C. В ряде работ [17, 60] показано, что такие свойства PD-керамики, как стойкость к кристаллизации и термодеструкции, во многом зависят от микроструктуры ее аморфной фазы. Одна интересная особенность PD-керамики – это наличие в ее микроструктуре нанодоменов, которые сохраняются при очень высоких температурах. Сделано предположение, что природа этих нанодоменов лежит в основе чрезвычайной устойчивости керамики к кристаллизации даже при сверхвысоких температурах. Данные научно-технической литературы подтверждают наличие в керамике состава SiCN нанодоменов размером от 1 до 3 нм [17, 61]. Анализ экспериментальных данных, полученных методом малоуглового рентгеновского рассеяния и нейтронографией, позволяет установить тип, состав и форму нанодоменов в обогащенной углеродом SiCN-керамике [62].

Аморфную структуру PD-керамика может сохранять до температур 1000–1800 °C, что зависит главным образом от молекулярной структуры и состава керамообразующего полимера-прекурсора. С ростом температуры начинаются процессы растеклования исходной аморфной структуры керамики, что приводит к локальной кристаллизации отдельных фаз. Разрыв старых и образование новых химических связей приводит к фазовому разделению, зарождению и росту нанокристаллов. Более того, очень часто перегруппировка химических связей, сопровождающаяся фазовым разделением и кристаллизацией, протекает с выделением газообразных продуктов, таких как CO, SiO, N_2 и др.

При рассмотрении эволюции микроструктуры PD-керамики от аморфного состояния к частично кристаллическому необходимо обращать внимание на следующие аспекты: продолжительность термообработки и глубину протекания процесса фазового разделения во всем объеме образца материала, выделение фазы «свободного» углерода и ее графитизацию, а также локальное образование нанокристаллов с ростом температуры. «Свободный» углерод определяется с учетом стехиометрии как количество углерода, не связанного с кремнием в составе керамики.

Для исследования микроструктуры керамики может быть применен ряд различных методов. Одни из них предоставляют общую (усредненную) информацию – например, твердотельная ЯМР-спектроскопия (с вращением образца под магическим углом), рентгеноструктурный анализ, нейтронография, инфракрасная Фурье-спектроскопия и Рамановская спектроскопия. Другие, в свою очередь, дают информацию о локальной структуре в нанометровом диапазоне, среди них просвечивающая (в том числе энергетически фильтруемая) и сканирующая электронная микроскопия, а также электронная спектроскопия (спектроскопия характеристических потерь энергии электронами). Теоретические исследования проводят с целью объяснения особенностей микроструктуры керамики, механизмов кристаллизации и роли углерода в процессе термодеструкции [17].

В таблице представлены структурные особенности PD-керамики составов SiCN и SiCO. В рассматриваемом случае аморфные фазы образуются в областях, обогащенных углеродом, а в областях, в которых соотношение элементов близко к стехиометрическому, образуются кристаллические фазы. Ключевой вопрос в понимании процесса перехода полимера в наноструктурную керамику – о роли «свободного» углерода.

Структура PD-керамики составов SiCN и SiCO по данным ЯМР-спектроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния [17]

Атомы и размер нанодоменов	SiCN-керамика	SiCO-керамика
Кремний (Si)	Тетраэдрически связан с С и N	Тетраэдрически связан с С и О
Углерод (С)	sp^3 -гибридизация (связи с Si), sp^2 -гибридизация (связи с другими атомами углерода)	
Нанодомены (размер)	1–3 нм (размер возрастает с увеличением температуры отжига)	1–3 нм (травление во фтороводородной кислоте)

Включение дополнительных элементов (бора или алюминия) в прекерамический полимер может повысить термостойкость, сопротивление ползучести и окислительную стойкость керамики – свойства, напрямую связанные с ее наноструктурой. Особенности механические, химические и другие функциональные свойства керамики являются основными признаками ее аморфного состояния, которое может сохраняться при температурах до 1800 °С.

Заключения

Традиционные методы получения керамики на основе кремния часто требуют высоких энергетических затрат и сложны в отношении технологии формования готовых изделий.

Способ получения керамики на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров позволяет в некоторой степени преодолеть эти ограничения. Процесс получения керамики из полимера-прекурсора включает последовательные стадии подготовки исходного полимера, его формование, сшивку и пиролиз, т. е. как минимум четыре основных технологических процесса, определяющих состав и свойства будущей керамики.

Недостатки такого пути получения керамики обусловлены высокой усадкой материала в процессе пиролиза и наличием многочисленных пор и трещин в керамическом материале, что может быть в некоторой степени нивелировано введением наполнителей в исходную полимерную композицию. Кроме того, состав PD-керамики невозможно строго контролировать, что особенно касается содержания углерода.

Рассмотренные основные недостатки PD-керамики, с другой стороны, обеспечивают возможность относительно простого получения на ее основе пористых материалов с контролируемой пористостью (керамических пен). Кроме того, использование полимеров-прекурсоров позволяет методом LPI (liquid polymer infiltration) получать композиционные керамические материалы с повышенными термостойкостью, механической прочностью и трещиностойкостью. Наличие «свободного» углерода, а также возможность введения в структуру PD-керамики дополнительных элементов (бора, алюминия и циркония) способствует стабилизации ее аморфной структуры и обусловленных ею особых механических, химических и иных функциональных свойств при повышенных температурах.

Перспективным в настоящее время является способ получения керамических изделий сложных геометрических форм на основе кремнийорганических полимеров методом 3D-печати. Исходные полимеры-прекурсоры легко формуются в требуемую геометрическую форму и сохраняют ее после пиролиза в конечной керамике.

Следует также отметить, что PD-керамика имеет сложную микроструктуру, которая к тому же подвержена существенным изменениям при температурах >1000 °C, однако подробнее этот вопрос будет рассмотрен во второй части обзора.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36–39.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Гращенков Д.В., Евдокимов С.А., Жестков Б.Е., Солнцев С.Ст., Штапов В.В. Исследование термохимического воздействия потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.
5. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // *Сталь*. 2016. № 6. С. 70–81.
6. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
7. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. № 4. С. 7–11.
8. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2014. № 6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
9. Минаков В.Т., Солнцев С.С. Керамоматричные композиты // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2007. № 2. С. 5–9.
10. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.Ст. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20–24.
11. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.

12. Швец Н.И., Минаков В.Т., Папков В.С. и др. Исследование термохимических превращений поликарбосиловых прекурсоров в керамическую матрицу // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 6. С. 793–799.
13. Шестаков А.М., Минаков В.Т., Швец Н.И. и др. Керамообразующие полимерные прекурсоры на основе поликарбосилана и диаллилбисфенола А // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 11. С. 1626–1635.
14. Шестаков А.М., Швец Н.И., Хасков М.А., Пономаренко С.А., Минаков В.Т. Композиции на основе поликарбосилана и бисмалеимида – прекурсоры керамоматричных композиционных материалов // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 9. С. 1339–1347.
15. Шестаков А.М., Хасков М.А., Сорокин О.Ю. Неорганические волокна на основе кремнийорганических полимерных прекурсоров для высокотермостойких композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-74-91.
16. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: способы получения и свойства (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 11 (93). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
17. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93. No. 7. P. 1805–1837.
18. Blum Y.D., Schwartz K.B., Laine R.M. Preceramic Polymer Pyrolysis. Part 1: Pyrolytic Properties of Polysilazanes // Journal of Materials Science. 1989. Vol. 24. No. 5. P. 1707–1718.
19. Wan J., Gasch M.J., Mukherjee A.K. Silicon Nitride-Silicon Carbide Nanocomposites Fabricated by Electric-Field-Assisted Sintering // Journal of the American Ceramic Society. 2003. Vol. 86. No. 3. P. 526–528.
20. Esfahanian M., Oberacker R., Fett T., Hoffmann M.J. Development of Dense Filler-Free Polymer-Derived SiOC Ceramics by Field-Assisted Sintering // Journal of the American Ceramic Society. 2008. Vol. 91. No. 11. P. 3803–3805.
21. Rapid thermal process for obtaining silica coatings: pat. US № 5059448; filed 18.06.90; publ. 22.10.91.
22. Dzivenko D.A., Zerr A., Bulatov V.K. et al. High-Pressure Multianvil Synthesis and Structure Refinement of Oxygen-Bearing Cubic Zirconium(IV) Nitride // Advanced Materials. 2007. Vol. 19. No. 14. P. 1869–1873.
23. Danko G.A., Silbergliitt R., Colombo P. et al. Comparison of Microwave Hybrid and Conventional Heating of Preceramic Polymers to Form Silicon Carbide and Silicon Oxycarbide Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2000. Vol. 83. No. 7. P. 1617–1625.
24. Pivin J.C., Colombo P. Ceramic Coatings by Ion Irradiation of Polycarbosilanes and Polysiloxanes. Part I. Conversion Mechanism // Journal of Materials Science. 1997. Vol. 32. No. 23. P. 6163–6173.
25. Pivin J.C., Colombo P. Ceramic Coatings by Ion Irradiation of Polycarbosilanes and Polysiloxanes. Part II. Hardness and Thermochemical Stability // Journal of Materials Science. 1997. Vol. 32. No. 23. P. 6175–6182.
26. Pivin J.C., Colombo P., Soraru G.D. Comparison of Ion Irradiation Effects in Silicon-Based Preceramic Thin Films // Journal of the American Ceramic Society. 2000. Vol. 83. No. 4. P. 713–720.
27. Kroke E., Li Y.-L., Konetschny C. et al. Silazane derived ceramics and related materials // Materials Science and Engineering. R: Reports. 2000. Vol. 26. No. 4–6. P. 97–199.
28. Haug R., Weinmann M., Bill J., Aldinger F. Plastic forming of preceramic polymers // Journal of the European Ceramic Society. 1999. Vol. 19. No. 1. P. 1–6.
29. Greil P. Polymer derived engineering ceramics // Advanced Engineering Materials. 2000. Vol. 2. No. 6. P. 339–348.
30. Konetschny C., Galusek D., Reschke S. et al. Dense silicon carbonitride ceramics by pyrolysis of cross-linked and warm pressed polysilazane powders // Journal of the European Ceramic Society. 1999. Vol. 19. No. 16. P. 2789–2796.

31. Yu S.H., Riman R.E., Danforth S.C., Leung R.Y. Pyrolysis of Titanium-Metal-Filled Poly(siloxane) Pre ceramic Polymers: Effect of Atmosphere on Pyrolysis Product Chemistry // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. No. 7. P. 1818–1824.
32. Breval E., Hammond M., Pantano C.G. Nanostructural Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses and Glass-Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 1994. Vol. 77. No. 11. P. 3012–3018.
33. Liew L.-A., Saravanan R.A., Bright V.M. et al. Processing and characterization of silicon carbon-nitride ceramics: application of electrical properties towards MEMS thermal actuators // *Sensors and Actuators. A: Physical*. 2003. Vol. 103. No. 1–2. P. 171–181.
34. Colombo P., Martucci A., Fogato O., Villoresi P. Silicon Carbide Films by Laser Pyrolysis of Polycarbosilane // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. No. 1. P. 224–226.
35. Yoon T.-H., Park S.-H., Min K.-I. et al. Novel inorganic polymer derived microreactors for organic microchemistry applications // *Lab on a Chip*. 2008. Vol. 8. No. 9. P. 1454–1459.
36. Method for coating a surface: pat. US № 6316057B1; filed 26.05.98; publ. 03.12.98.
37. Fu Sh., Zhu M., Zhu Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview // *Journal of Advanced Ceramics*. 2019. Vol. 8. No. 4. P. 457–478.
38. Wang Y., Xiao P., Zhou W. et al. Microstructures, dielectric response and microwave absorption properties of polycarbosilane derived SiC powders // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. No. 4. P. 3606–3613.
39. Mishra M.K., Kumar S., Ranjan A., Prasad N.E. Processing, properties and microstructure of SiC foam derived from epoxy-modified polycarbosilane // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. No. 2. P. 1859–1867.
40. Eick B.M., Youngblood J.P. SiC nanofibers by pyrolysis of electrospun pre ceramic polymers // *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44. No. 1. P. 160–165.
41. Hu T.-J., Li X.-D., Li G.-Y. et al. SiC fibers with controllable thickness of carbon layer prepared directly by pre ceramic polymer pyrolysis routes // *Materials Science and Engineering: B*. 2011. Vol. 176. No. 9. P. 706–710.
42. Ma Y., Wang S., Chen Z.-H. Effects of high-temperature annealing on the microstructures and mechanical properties of C_f/SiC composites using polycarbosilane // *Materials Science and Engineering: A*. 2011. Vol. 528. No. 7–8. P. 3069–3072.
43. Mu Y., Zhou W., Luo F., Zhu D. Effects of BN/SiC dual-layer interphase on mechanical and dielectric properties of SiC_f/SiC composites // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. No. 2. P. 3411–3418.
44. Fu X., Zhu N., Peng Zh. One-step synthesis and characterization of tree-like branched α -Si₃N₄ nano/submicron-structures by pyrolysis of a polymer precursor // *Solid State Sciences*. 2012. Vol. 14. No. 9. P. 1267–1272.
45. Peng Zh., Zhu N., Fu X. et al. Growth and Mechanism of Network-Like Branched Si₃N₄ Nanostructures // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. No. 8. P. 2264–2267.
46. Zhu N., Peng Zh., Fu X. et al. A simple approach to controllably grow network-like branched single-crystalline Si₃N₄ nanostructures // *Solid State Sciences*. 2010. Vol. 12. No. 7. P. 1076–1079.
47. Jiang Y.G., Zhang C.R., Cao F. et al. Effects of thermal load on mechanical properties and microstructures of 3D SiO₂/Si₃N₄-BN composites using polyborosilazane // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 487. No. 1–2. P. 597–600.
48. Sasikumar P.V.W., Zera E., Graczyk-Zajac M. et al. Structural Design of Polymer-Derived SiOC Ceramic Aerogels for High-Rate Li Ion Storage Applications // *Journal of the American Ceramic Society*. 2016. Vol. 99. No. 9. P. 2977–2983.
49. Vakifahmetoglu C., Zeydanli D., de Mello Innocentini M.D., dos Santos Ribeiro F., Lasso P.R.O., Soraru G.D. Gradient-hierarchical-aligned porosity SiOC ceramics // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. Publ. 41049.
50. Colombo P., Arcaro A., Francesconi A. et al. Effect of hypervelocity impact on microcellular ceramic foams from a pre ceramic polymer // *Advanced Engineering Materials*. 2003. Vol. 5. No. 11. P. 802–805.

51. Iwamoto Y., Völger W., Kroke E. et al. Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Organometallic Precursors // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. No. 10. P. 2170–2178.
52. Mera G., Riedel R., Poli F., Müller K. Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. No. 13. P. 2873–2883.
53. Nangrejo M.R., Bao X., Edirisinghe M.J. Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20. No. 11. P. 1777–1785.
54. Degenhardt U., Stegner F., Liebscher C. et al. Sintered silicon nitride/nano-silicon carbide materials based on preceramic polymers and ceramic powder // *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32. No. 9. P. 1893–1899.
55. Graczyk-Zajac M., Fasel C., Riedel R. Polymer-derived-SiCN ceramic/graphite composite as anode material with enhanced rate capability for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196. No. 15. P. 6412–6418.
56. Bernardo E., Colombo P., Pippel E., Woltersdorf J. Novel Mullite Synthesis Based on Alumina Nanoparticles and a Preceramic Polymer // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. No. 5. P. 1577–1583.
57. Griggio F., Bernardo E., Colombo P., Messing G.L. Kinetic Studies of Mullite Synthesis from Alumina Nanoparticles and a Preceramic Polymer // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. No. 8. P. 2529–2533.
58. Bernardo E., Colombo P., Hampshire S. SiAlON-Based Ceramics from Filled Preceramic Polymers // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. No. 12. P. 3839–3842.
59. Schlier L., Fu Z., Harris J. et al. Crack healing of ferrosilicochromium-filled polymer-derived ceramic composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. No. 6. P. 2495–2501.
60. Riedel R., Passing G., Schönfelder H., Brook R.J. Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures // *Nature*. 1992. Vol. 355. P. 714–717.
61. Kleebe H.-J., Störmer H., Trassl S., Ziegler G. Thermal stability of SiCN ceramics studied by spectroscopy and electron microscopy // *Applied Organometallic Chemistry*. 2001. Vol. 15. No. 10. P. 858–866.
62. Mera G., Tamayo A., Nguyen H., Sen S., Riedel R. Nanodomain Structure of Carbon-Rich Silicon Carbonitride Polymer-Derived Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. No. 4. P. 1169–1175.