

КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Перспективным направлением в нанотехнологии является получение и изучение физико-химических свойств керамических нанокompозитов.

Керамические нанокompозиты – разновидность традиционных керамических матричных материалов (керамики и керамических композитов) и нанокерамики.

Керамические матричные материалы

Керамика (К) – это неметаллические материалы и изделия, получаемые термическим спеканием глин (или порошков неорганических веществ).

Более современное понимание керамики значительно шире и включает материалы, получаемые не только в процессе термической обработки спеканием (в ходе которого происходит уплотнение и образование прочных межкристаллитных контактов), но и в процессах:
химического осаждения из газовой фазы;
реакционного спекания;
спекания с применением высокоэнергетических воздействий (давления, электрического разряда, СВЧ-излучения);
нанесения покрытий,
если неметаллические материалы близки по структуре к материалам, получаемым термическим спеканием.

Керамические матричные материалы

Керамика состоит из прочно связанных зерен-кристаллитов неорганических фаз (оксидов, карбидов, нитридов и др.) и может содержать пустоты (поры) и аморфные включения.

- По составу различают: *оксидную, бескислородную* (карбидную, боридную, нитридную, силицидную и др.) и *силикатную* керамику.
- По числу фаз керамику подразделяют на *однофазную* и *многофазную* (керамический композит).
- По макроструктуре классификация включает *плотную* и *пористую* керамику.
- Керамика может быть *объемной* (массивной) и *пленочной* (в виде керамических покрытий).

Керамические матричные материалы

Керамические композиты (КК) – неметаллические материалы, в которых керамическая матрица сочетается с металлическими или (и) неметаллическими включениями (в виде порошка или волокон).

К керамическим композитам относятся керметы – материалы, содержащие более 50% тугоплавкой неметаллической фазы и металлические включения в виде порошка.

Керметы (например, на основе оксида алюминия и 20 % никеля) обладают улучшенными (по сравнению с керамикой) пластическими свойствами. Для повышения термостойкости керметов порошкообразный наполнитель в КК заменяют волокнами.

Наибольшей термостойкостью обладают КК с углеродными волокнами.

Все керамические матричные материалы характеризуются: тугоплавкостью (высокими температурами плавления), высокой прочностью при сжатии (сохраняется при достаточно высоких температурах), высокой химической стойкостью.

Существенный недостаток – хрупкость (керамики) и пониженная пластичность (керамических композитов). Поэтому их применение во многих случаях ограничено.

Нанокерамика

- Нанокерамика (НК) – керамический материал, изготавливаемый из нанокристаллического порошка керамики (либо аморфного материала) и характеризующийся наличием кристаллитов размером менее 100 нм.

- Особенности изготовления НК

Процессу спекания исходного материала предшествует ультразвуковое или иное прессование (для эффективного уплотнения исходного нанопорошка), а сам процесс спекания (термическая обработка или воздействие микроволнового СВЧ-излучения) проводят ускоренно и при более низкой температуре, чем для обычной крупнокристаллической керамики (для торможения роста химически активных нанозерен).

В качестве альтернативы используют исходно аморфный материал (стекло), в котором при нагревании начинается быстрая кристаллизация. При этом получают плотный нано- либо микрокристаллический материал, называемый ситаллом или стеклокерамикой.

Нанокерамика

Преимущества нанокерамики:

Повышенная прочность при уменьшении размера зерна (НК на основе диоксида циркония с размером зерен меньше 100 нм обладает прочностью на изгиб 2 ГПа, что в три раза превышает прочность такой же керамики с размером зерна ~1 мкм).

Повышенные диэлектрические свойства (за счет хорошей однородности на макро- и микроуровне).

Улучшенные оптические и тепловые свойства (плотная НК становится прозрачной, как стекло и стойкой к резкому перепаду температур ; нанопористая керамика оказывается лучшим теплоизолятором, чем микропористая).

Наличие пластичности при повышенной (иногда даже при комнатной) температуре.

Новые перспективы в индустрии наноматериалов: производство прочных, легких и термостойких деталей (лопаток турбин, сопел, ракетных обтекателей, резцов); изготовление биосовместимых материалов с регулируемой пористостью для замены костной ткани и сердечного клапана; конструирование топливных элементов, сенсоров, солнечных батарей; создание элементов микроэлектроники и оптоэлектроники.

КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Керамические наноконпозиты (КНК) – наноматериалы, содержащие керамическую матрицу (оксид, нитрид, силицид и т.д. или их смесь) с распределенным в ней наноконпонентом (например, 1D-нановолокнами в виде углеродных нанотрубок или 3D-наночастицами металлов или нанопорошков керамики – оксидов, карбидов, нитридов).

Существуют гибридные КНК (с двумя или более наноаполнителями) и слоистые КНК (нанокерамическая матрица слоистого строения наполнена полимером).

Созданы керамические наноконпозиты на основе Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , BaTiO_3 , CoFe_2O_4 , SiC , B_4C , Si_3N_4 , TiN , MgB_2 , MoS_2 .

Примеры широко используемых КНК: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ (5 об%); $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ (5 об%); SiO_2/Fe ; $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Керамические нанокomпозиты по сравнению с исходным (матричным) материалом обладают:

повышенными конструкционными свойствами

(прочность, твердость, трещиностойкость, износостойкость)

и улучшенными функциональными свойствами

(термическими, электрическими, оптическими, магнитными, химическими).

Рассмотрим некоторые примеры.

Примеры свойств и применений КНК

1. Оксидные керамические нанокompозиты с оксидными керамическими нанонаполнителями обладают повышенной устойчивостью к ударам. Так, добавки наночастиц TiO_2 (1 и 3 мас%) к оксидной матрице Al_2O_3 существенно повышает работу разрушения керамики (соответственно на 65 и на 180 %).

2. Оксидные керамические нанокompозиты с неоксидными керамическими нанонаполнителями обладают повышенной прочностью. Так, прочность на разрыв керамики Al_2O_3 при введении 6 об% наночастиц SiC повышается от ~400 до 1000 МПа, а после отжига – даже до 1500 МПа.

3. Оксидные керамические нанокompозиты с УНТ обладают повышенной трещиностойкостью, электропроводностью (10 об% УНТ увеличивают электропроводности керамики из SiO_2 на 14 порядков) и теплопроводностью, обладают способностью поглощать и рассеивать электромагнитное излучение.

4. Неоксидные керамические нанокompозиты с неоксидными керамическими нанонаполнителями обладают повышенной твердостью. Для некоторых КНК твердость может быть выше твердости отдельных компонентов. Так, нанокompозиты $\text{Me}_n\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (Me = Ti, V, W и др.) при оптимальном содержании Si_3N_4 имеют твердость 50 ГПа, в то время как у индивидуальных нитридов она не превышает 21 ГПа.

5. Силикатные керамические нанокompозиты (на основе матрицы из плотных силикатных или борсиликатных стекол) с полупроводниковыми нанонаполнителями (размером 1–10 нм), формируемые в интервале температур 550–700 °С, обладают фотохромными свойствами и используются для создания цветных фильтров.

НАНОКОМПОЗИТОВ

КНК получают преимущественно спеканием смесей порошков и нанопорошков неорганических веществ, либо их прессованием с последующим спеканием (рис. 1).

В качестве стабилизатора (ингибитора роста зерен при спекании) используют некоторые карбиды (VC, CrC, NbC) или оксиды (SiO_2 , Y_2O_3).



Рис. 1. Классификация методов спекания смесей нанопорошков

Технологии получения керамических нанокompозитов

- Технологии на основе методов термического атмосферного спекания (ТАС), термического реакционного спекания (ТРС), горячего статического прессования (ГСП) и горячего изостатического прессования (ГИСП) относятся к **традиционным технологиям получения керамических материалов**. Эти технологии не всегда обеспечивают получение высокоплотных КНК с требуемой микроструктурой (размер зерен может превышать 100 нм) из-за большой продолжительности процесса спекания (при $T < T_{пл}$).
- **Технология ТАС** заключается в высокотемпературном нагреве смеси порошков (или предварительно спрессованного брикета) в муфельной печи в атмосферных условиях. Так, для получения КНК системы SiO_2/SiC смесь порошков $SiO_2 + C + SiC$ требует нагрева до $T = 1600–1800$ °С. Недостатком данной технологии является отсутствие возможности приложения давления в процессе спекания, в результате чего спеченный материал обладает повышенной остаточной пористостью (более 30 %).

Технологии получения керамических нанокомпозитов

- **Технология ТРС** заключается в высокотемпературном нагреве смеси порошков (или предварительно спрессованного брикета) в печи с инертной или, наоборот с реакционной, атмосферой. Так, для получения КНК системы Si/SiC смесь порошков Si + C +SiC подвергают реакционному спеканию в атмосфере аргона при $T = 1300$ °С. Для получения КНК системы AlN/Si₃N₄ смесь порошков Al +Si подвергают реакционному спеканию в атмосфере азота при $T = 1450$ °С. Недостатком данной технологии также является повышенная остаточная пористость целевого нанопродукта.
- **Технология ГСП** заключается в одноосном статическом прессовании смеси порошков в пресс-форме при высоком механическом давлении (от 10 МПа до 10 ГПа) с одновременным нагревом. Так, для получения КНК системы SiO₂/SiC смесь порошков SiO₂ + C +SiC подвергают горячему одноосному прессованию в пресс-формах из графита или нитрида бора при $P = 10–50$ МПа и $T = 1700–1800$ °С. Для получения НК на основе TiN нанопорошок прессуют при $P = 4$ ГПа и $T = 1100–1200$ °С, размер зерен увеличивается незначительно (с 40 нм до 60 нм).

Данная технология позволяет снизить остаточную пористость, однако использование схемы одноосного прессования приводит к неравномерному распределению плотности по объему спекаемого образца.

Технологии получения керамических нанокompозитов

- Технология ГИСП заключается в нагреве сосуда, содержащего сжатый газ и прессуемые нанопорошки, позволяет решить проблему неоднородности, поскольку в процессе нагрева сосуда газ расширяется и оказывает всестороннее давление на спекаемые порошки.

Главными недостатками данной технологии (как и технологий ТАС, ТРС, ГСП) является медленный нагрев, приводящий к увеличению длительности процесса спекания, и как следствие, росту зерен в спекаемых материалах, а также невозможность точного управления процессом спекания.

Технологии получения керамических нанокompозитов

К специализированным технологиям получения керамических нанокompозитов относятся:

- 1) микроволновое спекание (МВС);
- 2) электро-импульсное плазменное спекание (ЭИПС);
- 3) низкотемпературное спекание (НТС).

Эти технологии позволяют решить специфическую задачу спекания - сохранение малого размера зерен и предотвращение их укрупнения во время спекания спрессованных образцов за счет сокращения продолжительности спекания.

Технология НТС обеспечивает также относительно низкую температуру спекания (не более половины температуры плавления материала).

Технологии получения керамических нанокompозитов

- **Технология микроволнового спекания** основана на сверхвысокочастотном нагреве спекаемого образца при излучении в диапазоне частот от 25 до 80 ГГц.

Технология МВС обеспечивает одновременный равномерный нагрев всего образца (вследствие увеличения роли механизма объемного поглощения сверхвысокочастотной энергии по сравнению механизмом теплопроводности в традиционных методах спекания), что позволяет получать спеченную керамику с однородной микроструктурой. Например, микроволновое спекание компактных образцов Al_2O_3 , спрессованных из нанопорошка со средним размером частиц 26 нм и имевших относительную плотность 52 %, позволило получить образцы Al_2O_3 с плотностью 99 % и средним размером кристаллитов ~ 80 нм; температура спекания составляет 1500 °С.

Использование микроволнового спекания позволяет также создавать прочное соединение разных керамических наноматериалов.

Технологии получения керамических нанокompозитов

- Технология электро-импульсного плазменного спекания заключается в высокоскоростном (~ 200 °С/мин) нагреве порошковых материалов в графитовых (токопроводящих) пресс-формах миллисекундными импульсами (длительностью $3,3$ мс) постоянного тока большой силы (до 5000 А) в вакууме (~ 1 Па или инертной среде) до температур ~ 1000 – 1200 °С (плазменное состояние) в условиях одновременного воздействия механического давления (~ 30 – 60 МПа) в течение выдержки $t = 3$ – 5 мин .

Технология ЭИПС позволяет спекать КНК за короткое время, что снижает степень укрупнения зерна при спекании. Материалы, полученные этим методом, обладают высокой плотностью и однородной мелкозернистой структурой.

Схема и внешний вид установки приведены на рис. 2 и 3.

Технологии получения керамических нанокompозитов

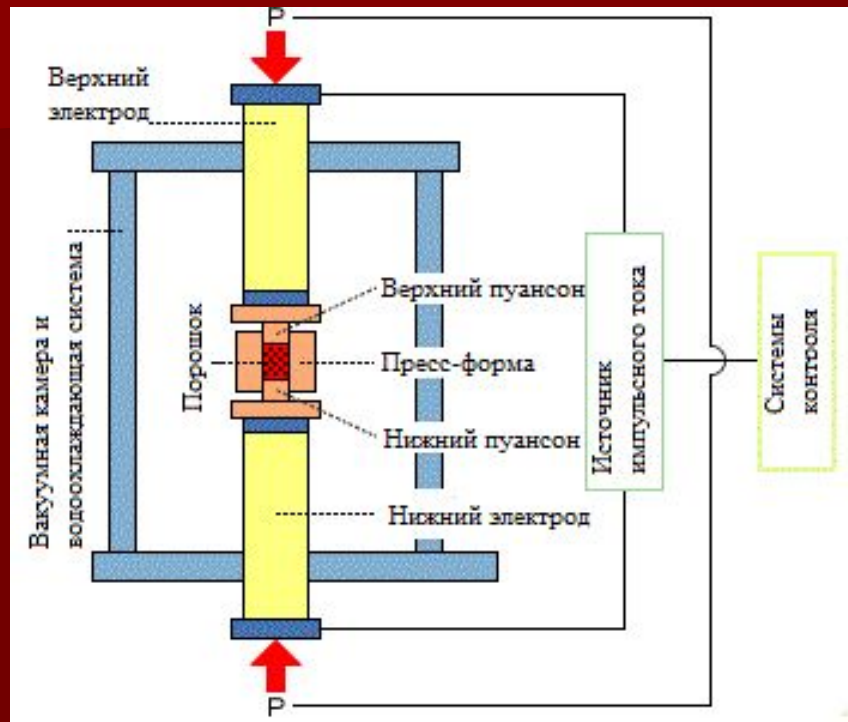


Рис. 2. Схематическое изображение установки для электроимпульсного плазменного спекания



Рис. 3. Внешний вид установки для спекания порошков методом ЭИПС

Технологии получения керамических нанокompозитов

- **Принципиальное отличие технологии ЭИПС** от традиционных технологий – концентрация высокой плотности выделяемой энергии на контактах между частицами порошкообразной смеси.
- **Достоинство технологии ЭИПС по сравнению с традиционными технологиями спекания** не только в сокращении длительности самого процесса спекания, но и в возможности точного контроля и управления параметрами спекания (температуры спекания, времени изотермической выдержки, скорости нагрева, механической нагрузки пресса, напряжения между электродами/плунжерами пресса, силы тока, уровня вакуума, усадку порошка (перемещение плунжеров пресса) и скорость усадки порошка).
- **Существенный недостаток технологии ЭИСП** – высокая стоимость оборудования (пресс с контроллером нагрузки, вакуумная камера, оптический пирометр с контроллером и регулятором температуры, электронный дилатометр с контроллером перемещения плунжеров пресса и усадки порошка при спекании, программное обеспечение для контроля скорости перемещения плунжеров пресса в процессе спекания).

Технологии получения керамических нанокompозитов

Таблица 1

Сравнение основных параметров технологий термического атмосферного спекания (ТАС), горячего изостатического прессования (ГИСП) и электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС)

Параметры	Метод		
	ТАС	ГИСП	ЭИПС
Давление	Нет	Высокое (4–10 ГПа)	Среднее (30–60 МПа)
Скорость нагрева	Низкая	Средняя	Любая, в т.ч. высокая (200 °С/мин)
Продолжительность спекания	Большая	Большая	Малая (1–5 мин)
Степень возможности точного управления процессом	Низкая	Средняя	Высокая
Стоимость оборудования	Умеренная	Умеренная	Высокая

Технологии получения керамических нанокompозитов

Технологии низкотемпературного спекания
(*low temperature sintering*) основаны на спекании порошковых прессовок при атмосферном давлении и без применения дополнительных высокоэнергетических воздействий (давление, электрический разряд), при температурах более, чем на 100–500 ° ниже температуры спекания при использовании традиционных источников сырья.

Рассмотрим методы снижения температуры спекания.

Технологии получения керамических нанокompозитов

Распространены два метода снижения температуры спекания:

- 1) **введение легкоплавких добавок (~1 %) в смесь порошков до их горячего прессования.** Это облегчает скольжение кристаллитов на начальной стадии спекания и межзеренный массоперенос через прослойку жидкости на границах зерен - на последующих стадиях.

Технологию с использованием легкоплавкой добавки при горячем прессовании называют **активирующим низкотемпературным спеканием** (АНТС). Так, для получения КНК системы SiO_2/SiC при более низкой температуре прессования (ниже 1700°C) к исходной смеси порошков $\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ добавляют алюминиевую пудру.

- 2) **увеличение дисперсности исходных порошков в смеси до их горячего прессования.** Это облегчает уплотнение частиц уже на начальных стадиях спекания и сокращает длину диффузионного пути частиц за счет увеличения роли поверхностной диффузии - на последующих стадиях, приводя в итоге к существенному возрастанию скорости уплотнения смеси порошков (при уменьшении размера частиц от 1 мкм до 10 нм скорость уплотнения возрастает примерно на восемь порядков).

Технологию низкотемпературного спекания с использованием только монодисперсных нанопорошков называют **наноспеканием** (*nanosintering*). Наноспекание основано на самопроизвольном уплотнении нанокристаллических порошков, характерно для некоторых видов материалов при температурах на $300\text{-}500$ градусов ниже температур традиционного (высокотемпературного) спекания, нашло применение для получения нанокерамики и перспективно для синтеза КНК.

Технологии получения керамических нанокompозитов

Технологическую подготовку производства КНК методами спекания нанопорошков обычно проводят в несколько этапов:

- 1) синтез исходных нанопорошков размером 10–30 нм (если нет такой возможности, то их приобретают у компаний, специализированных на производстве нанопорошков);
- 2) приготовление смеси (смешивание нанопорошков в смесителях, при необходимости – добавление ингибиторов роста зёрен при спекании (VC , NbC , Y_2O_3));
- 3) формование полученной смеси (придание формы будущему изделию с использованием прессового оборудования с механическим, гидравлическим или пневматическим приводом);
- 4) спекание пресс-порошков (для закрепления формы, улучшения сцепления между зёрнами, увеличения плотности изделия).

Примеры синтеза КНК методом ЭИПС

1. Синтез КНК состава Al_2O_3 / 14 % $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (с улучшенными оптическими свойствами).

Исходные порошки Nd_2O_3 и TiO_2 смешивали в соотношении 1:2 в шаровой мельнице с циркониевыми шарами в течение 24 ч в среде этанола. После отжига при 1425°C в течение 6 ч получали кристаллический нанопорошок титаната неодима $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Далее после смешения порошка Al_2O_3 с нанопорошком $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (14 %) осуществляли спекание полученной смеси в вакууме 1 Па методом ЭИПС по режиму: скорость спекания $200^\circ\text{C}/\text{мин}$ под давлением пресса 63 МПа, изотермическая выдержка при 1150°C в течение 3 мин. Получали образцы со средним размером частиц наполнителя 225 нм.

Добавка к смеси порошков до их спекания 1 % Y_2O_3 (в качестве ингибитора роста зерен) обеспечила получение образцов с размером частиц наполнителя ~ 80 нм.

Примеры синтеза КНК методом ЭИПС

■ 2. Синтез КНК состава WC / 10 % Co / 0,8 % VC (с повышенной трещиностойкостью).

После смешения порошков (с исходным размером частиц Co-нанонаполнителя в смеси 11 нм) осуществляли электроимпульсное плазменное спекание в вакууме 1 Па по режиму: скорость спекания 200 °С/мин под давлением пресса 30 МПа, изотермическая выдержка при 1200 °С в течение 5 мин. Получали образцы *керамического нанокompозита* со средним размером частиц Co-наполнителя 80 нм.

Изменение режима синтеза КНК ($T_{\text{спек}} = 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5 \text{ мин}$ на режим $T_{\text{спек}} = 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3 \text{ мин}$) привело к существенному увеличению размера частиц Co-наполнителя до 1 мкм.