

# 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ .

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%);  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ ;  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

# 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  $\text{TiO}_2$  (1 и 3 мас%) к оксидной матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).



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/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 SiO<sub>2</sub>/SiC смесь порошков SiO<sub>2</sub> + C +SiC подвергают горячему одноосному прессованию в пресс-формах из графита или нитрида бора при  $P = 10\text{--}50$  МПа и  $T = 1700\text{--}1800$  °С. Для получения НК на основе TiN нанопорошок прессуют при  $P = 4$  ГПа и  $T = 1100\text{--}1200$  °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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , спрессованных из нанопорошка со средним размером частиц 26 нм и имевших относительную плотность 52 %, позволило получить образцы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с плотностью 99 % и средним размером кристаллитов  $\sim 80$  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 ( $\sim 200$  °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 ( $\sim 1$  Па или инертной среде) до температур  $\sim 1000$ – $1200$  °С (плазменное состояние) в условиях одновременного воздействия механического давления ( $\sim 30$ – $60$  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

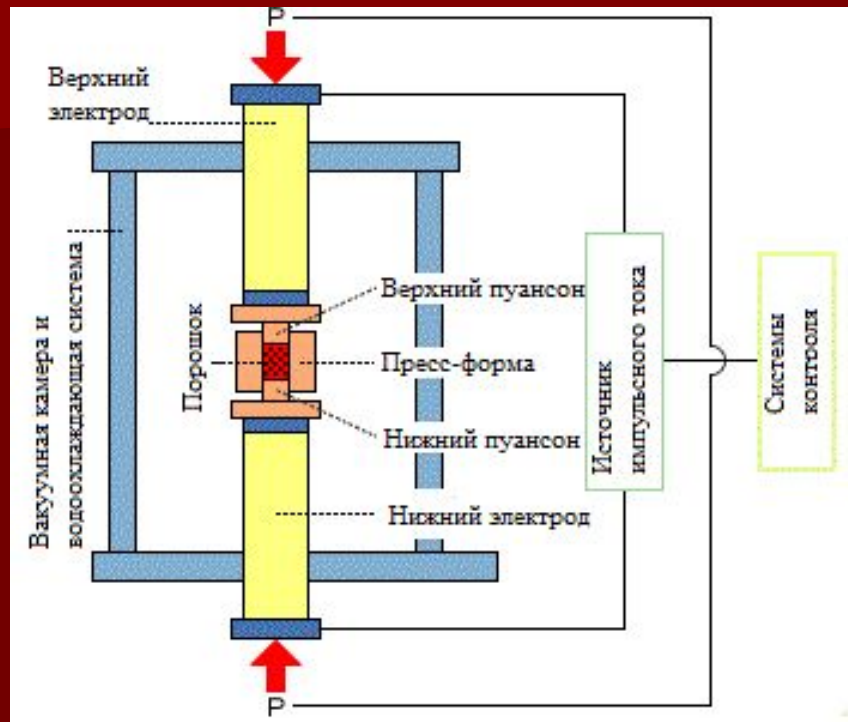


Рис. 2. Схематическое изображение установки для электроимпульсного плазменного спекания



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<br>(4–10 ГПа) | Среднее<br>(30–60 МПа)                |
| Скорость нагрева                                 | Низкая    | Средняя               | Любая, в т.ч.<br>высокая (200 °С/мин) |
| Продолжительность спекания                       | Большая   | Большая               | Малая<br>(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  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  при более низкой температуре прессования (ниже  $1700^\circ\text{C}$ ) 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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ / 14 % $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (с улучшенными оптическими свойствами).

Исходные порошки  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  смешивали в соотношении 1:2 в шаровой мельнице с циркониевыми шарами в течение 24 ч в среде этанола. После отжига при 1425 °С в течение 6 ч получали кристаллический нанопорошок титаната неодима  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Далее после смешения порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 °С/мин под давлением пресса 63 МПа, изотермическая выдержка при 1150 °С в течение 3 мин. Получали образцы со средним размером частиц наполнителя 225 нм.

Добавка к смеси порошков до их спекания 1 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (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.