

## ВВЕДЕНИЕ

Неорганические материалы играют весьма существенную роль в технике, промышленности, научно-техническом прогрессе в целом. Значительное расширение фундаментальных и прикладных исследований в области получения и использования неорганических материалов во второй половине XX в. обусловлено тем, что с появлением техники нового поколения возникла необходимость создания материалов со специальными свойствами. Разработка новых перспективных неорганических материалов является важным фактором в решении экономических проблем, к которым можно отнести ограниченность природных ресурсов, темп экономического роста и конкурентоспособность на мировом рынке. Внедрение перспективных материалов в промышленность позволяет снизить себестоимость продукции, организовать гибкое производство, что важно в условиях конкуренции на мировом рынке.

К неорганическим материалам, обладающим широким спектром свойств — высокой прочностью, твердостью, термостойкостью, коррозионной и химической стойкостью, низкой теплопроводностью, широким спектром электрофизических параметров, можно отнести конструкционную и функциональную керамику. Роль керамики в различных областях науки и техники трудно переоценить, поскольку керамические материалы способны работать при высоких температурах, в условиях воздействия химически агрессивных и абразивных сред без деградации свойств.

В последние десятилетия при создании нового поколения керамических материалов для современной техники разрабатываются новые технологии получения конструкционной и функциональной керамики с целевыми свойствами.

В настоящее время большое внимание уделяется получению и испытанию пористой керамики, которая широко востребована для изготовления фильтров, катодов и носителей катализаторов топливных элементов.

В последние годы ведутся интенсивные исследования по созданию новых композиционных материалов путем обеспечения их самосборки на различных уровнях: от наноразмерного до макроскопического. В результате удастся создавать материалы с уникальными свойствами, которые невозможно получить в случае структурно-однородных материалов.

Основные направления научных исследований в области керамики предусматривают расширение и углубление исследований в об-

ласти технологий синтеза ультрадисперсных нанопорошков и керамических материалов на их основе со специальными свойствами. Научное обоснование выбора модифицирующих и порообразующих добавок, развитие теории спекания порошков, разработка инновационных технологических процессов по формированию и консолидации керамики способствуют созданию теоретических основ для направленного получения керамических материалов с заданными свойствами, расширению областей применения керамики.

Однако до настоящего времени в России не решена проблема получения изделий из керамики, обладающих повышенной прочностью и высокой трещиностойкостью. Такое положение обусловлено в значительной степени тем, что порошки оксидов и их соединений для производства керамики, выпускаемые в промышленности, не отвечают современным требованиям, так как состоят из частиц разных размеров и формы, являются агрегированными и полидисперсными.

В настоящее время большой интерес в области материаловедения вызывают исследования, связанные с получением и изучением свойств наноструктурированных оксидных материалов. В связи с этим особую актуальность при создании нового поколения керамических наноматериалов для современной техники приобретают исследования по разработке методов получения ультрадисперсных порошков и на их основе новых видов материалов с целевыми свойствами. Актуальность проблемы связана с уникальностью свойств керамических наноматериалов, состоящих из кристаллитов размером 10–100 нм.

В большинстве случаев необычные свойства керамических материалов, такие как электрические, магнитные, механические, оптические и др., проявляются, когда размер кристаллитов не превышает 100 нм. Кроме того, большая удельная поверхность границ и их высокая дефектность приводят к высокой активности таких материалов в химических реакциях, в процессах смачивания, сорбции, спекания, плавления. Эти свойства дают возможность создавать новые композиционные материалы, улучшать конструкционные и др. характеристики (прочность, пластичность, износостойкость, термостойкость) известных материалов, а также создавать инновационные функциональные материалы (селективные катализаторы, молекулярные сенсоры и др.), снижая технологические затраты.

Наноматериалы на основе тугоплавких оксидов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и оксидов редкоземельных элементов, переходных металлов  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  представляют большой научный и практический интерес, т. к. могут обладать новыми физико-химическими и эксплуатационными характеристиками.

Например, материалы на основе оксида алюминия благодаря своим хорошим электрофизическим свойствам находят использование в электроизоляционной, радиоэлектронной и электровакуумной технике для изготовления многих видов керамических изделий. Инструментальная керамика на основе оксида алюминия превосходит по важнейшим свойствам — твердости, износостойкости и стойкости к окислению — такие традиционные режущие материалы, как быстрорежущая сталь и твердые сплавы. Применение керамики на основе диоксида циркония связано с реализацией специфических свойств  $ZrO_2$ : высокой температуры плавления, химической стойкости, механической прочности, повышенной электрической проводимости при высоких температурах, низкой теплопроводности. В целом ряде областей производства и техники используются специфические электрофизические свойства диоксида циркония. Кислород-ионный характер проводимости твердых растворов положен в основу использования их в качестве твердого электролита топливных элементов для работы при высоких температурах. Керамика на основе диоксида циркония применяется как токосъемный элемент в высокотемпературных химических источниках тока. Твердые электролиты на основе диоксида циркония используют в электрохимических ячейках приборов для определения содержания кислорода в газовых средах и расплавах. Керамику на основе  $ZrO_2$  используют для защиты от коррозии и эрозии различных металлических деталей, в том числе деталей ракетных и реактивных двигателей благодаря ее низкой теплопроводности, высокой химической стойкости и большой твердости (8 по Моосу). В связи с уникальным эффектом трансформационного упрочнения, характерного для метастабильных фаз  $ZrO_2$  и заключающегося в превращении тетрагональной фазы в моноклинную в зонах распространения трещины с прекращением процессов разрушения, открыли большие возможности для создания высокопрочных конструктивных видов этой керамики на основе диоксида циркония для двигателей различного типа. Благодаря своим ферромагнитным и изолирующим свойствам керамика на основе  $ZrO_2$  хорошо зарекомендовала себя в электронике. Режущий инструмент, ножницы и ножи из керамики на основе  $ZrO_2$  особенно востребованы в тех случаях, если дополнительно к высокой износостойкости и прочности режущих кантов необходима устойчивость к коррозии и электрическая изоляция. Керамика на основе  $t-ZrO_2$  используется в медицине для реконструкции и замещения костной ткани, т. к. она по типу химической связи близка к неорганическому матриксу кости, не оказывает токсического влияния на организм и способна длительное время со-

хранять механические характеристики, пребывая в биологически активной среде, благодаря своей высокой коррозионной, химической и термостойкости, низкой теплопроводности. Керамика на основе диоксида титана обладает повышенным значением диэлектрической проницаемости, является сегнетоэлектриком и основным материалом для изготовления конденсаторной керамики.

В последнее время большой интерес вызывает разработка прозрачной поликристаллической керамики на основе оксида иттрия  $Y_2O_3$ . Такая керамика имеет широкий диапазон применения в различных областях техники благодаря не только своей способности пропускать свет, но и большому комплексу других рабочих свойств, таких как огнеупорность, устойчивость к воздействию агрессивных сред, термомеханическим и электрическим свойствам, наличию или отсутствию пористости и т. д. Такая керамика, пропускающая световые лучи, все больше используется в светотехнике, оптике, приборостроении, радиоэлектронике, а также в технике высоких температур. Перспективными являются керамические материалы на основе  $CeO_2$ , допированного оксидами  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ . Такие материалы обладают высокой ионной проводимостью в среднетемпературном диапазоне, что позволяет их использовать в качестве твердых электролитов и существенно снизить рабочую температуру топливной ячейки (на 300–400°C), тем самым повысив ресурс ее работы, расширить перечень материалов электродов, а также снизить стоимость вырабатываемой электроэнергии. Данные твердые электролиты благодаря присутствию им кислород-ионной проводимости являются также перспективными рецепторными компонентами резистивных газовых сенсоров на кислород и водород, потребность в которых активно растет в различных областях науки и техники. Керамические наноматериалы на основе  $NiO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$ , обладающие кристаллической структурой типа перовскита и электропроводностью смешанного типа (высокой электронной и кислород-ионной проводимостью) в среднетемпературном диапазоне 300–700°C, представляют большой интерес в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов, а кобальто-никелевая шпинель — в качестве электродов суперконденсатора.

Для получения оксидных наноматериалов с высокими эксплуатационными характеристиками необходимо использование высокодисперсных порошков. В связи с этим важным этапом в создании новых оксидных наноматериалов является технология их получения. Разработка новых и совершенствование используемых технологий синтеза оксидных нанопорошков позволяют создавать разные кера-

мические материалы с заданным химическим составом и целевыми физико-химическими свойствами.

Поиск наиболее оптимального метода синтеза нанопорошков и керамики на их основе по-прежнему остается главным вопросом для материаловедов, занимающихся разработкой новых технологий получения керамических материалов. Основными способами получения оксидных наноматериалов являются различные варианты химических методов, поэтому роль управляемого химического синтеза в формировании и модифицировании их свойств является определяющей.

# 1. НАНОМАТЕРИАЛЫ И ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОКЕРАМИКИ

Работы в области нанодисперсного состояния керамики весьма актуальны, поскольку расширяют пределы гарантированных свойств многофункциональных материалов — жаропрочных, конструкционных, сенсорных, а также материалов для атомной энергетики.

Во всем мире в последнее десятилетие резко возрос научный интерес к исследованиям и разработкам по наноматериалам. Это связано с появлением новых свойств материалов при уменьшении размеров их структурных единиц — кристаллитов, зерна или частиц до соизмеримых с какими-либо характерными физическими длинами (свободным пробегом электронов или фононов, размерами доменов в ферромагнетиках или сегнетодиэлектриках, длиной волны оптического излучения). В большинстве случаев необычные свойства материалов проявляются, когда размер кристаллитов (частиц) составляет менее 100 нм.

Большой научный и прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже кардинального изменения свойств известных материалов при переходе в наноструктурированное состояние. Он также вызван новыми перспективами, которые открывает нанотехнология в создании наноматериалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера.

Нанотехнологию можно определить как совокупность методов и приемов, которые создают возможность контролируемым образом модифицировать материалы, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, хотя бы в одном измерении. Таким образом, эти материалы получают принципиально новые качества, позволяющие осуществлять их интеграцию в функционирующие системы большего масштаба. В настоящее время наноматериалы используются в различных областях физики, химии, биологии, медицины, технических разработок. Критический размер частиц, при котором происходит скачкообразное изменение свойств, для большинства известных в настоящее время твердых веществ варьируется от 1 до 100 нм. Так как этот размер лежит в области нанометров, то и материалы, на свойствах которых наблюдаются размерные эффекты, называются наноматериалами. Наноматериалы (наноструктурированные материалы) — компактные материалы, в состав которых входят наночастицы (3D), тонкие пленки (1D) или нанонити (2D). Это могут быть материалы, построенные исключительно из наноблоков, например

нанокерамика или нанометалл, или материалы, в которых нанообъекты распределены в матрице другого вещества, например в стекле или полупроводниковом кристалле. Основной отличительной особенностью наноматериалов является многочисленность поверхностей раздела в наноструктурах, обуславливающих существенные изменения свойств твердых тел.

В последнее время все более широкое применение находят керамические материалы в наноструктурированном состоянии. К керамическим материалам относят такие материалы, которые получают в результате спекания дисперсных порошков достаточно тугоплавких и хрупких в обычных условиях веществ различной физико-химической природы, таких как оксиды, нитриды, карбиды, бориды, силициды и другие керамические материалы. Керамику делят на две группы: конструкционную и функциональную. К первой группе относят материалы, используемые для создания механически стойких материалов и изделий. Ко второй группе — керамику со специальными электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами. Важными компонентами современной керамики являются: оксиды алюминия, циркония, кремния, бериллия, титана, магния; нитриды кремния, бора, алюминия; карбиды тугоплавких металлов, кремния, бора и др. Применение конструкционной керамики связано с такими основными характеристиками, как высокая температура эксплуатации, твердость, прочность, коррозионная стойкость и др. Однако, несмотря на такие характеристики, слабое место керамики — низкая трещиностойкость и пластичность. Многие изделия конструкционного назначения основываются на оксидной нанокерамике, в частности на  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $TiO_2$  и др. Среди оксидной нанокерамики значительный интерес представляет диоксид циркония. Нанокерамика на основе диоксида циркония обеспечивает стойкость изделия к агрессивным средам и радиационному воздействию, имеет повышенную жаропрочность, износостойкость, термостойкость. Так, срок службы плунжеров шахтных насосов из  $ZrO_2$  в десять раз превышает время эксплуатации плунжеров из легированной стали. На основе нанокерамики из  $ZrO_2$  создаются компоненты новых альтернативных источников энергии. В настоящее время имеются топливные элементы с керамическим оксидным электродом (SOFC) из диоксида циркония. Эти элементы позволяют непосредственно превращать химическую энергию топлива в электрическую с коэффициентом эффективности от 50 до 60%. Керамические наноматериалы широко используются для изготовления деталей, работающих в условиях повышенных температур, неоднородных термических нагрузок и агрессивных сред. Сверхпластич-

ность керамических наноматериалов позволяет применять их в аэрокосмической технике для изготовления изделий сложной конфигурации с высокой точностью размеров. Наноструктурированные материалы на основе  $ZrO_2$  и гидроксиапатита благодаря биосовместимости и высокой прочности используются в ортопедии для изготовления искусственных суставных протезов и в стоматологии для изготовления зубных протезов. Нанокерамические ферромагнитные сплавы систем Fe-Cu-M-Si-B (M — переходный металл IV–VI групп) находят применение как трансформаторные мягкие магнитные материалы с низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью.

Существуют физические и химические методы получения наноматериалов в виде порошков, объемных сплошных и высокопористых материалов и пленок, постоянно идет интенсивный процесс их совершенствования и изучения для практического использования. К физическим методам можно отнести: молекулярно-лучевую эпитаксию, метод химического осаждения из газовой фазы, плазменное напыление, термическое испарение в вакууме и метод консолидации ультрадисперсных порошков. Однако показано, что более простой и доступной альтернативой данным методам могут служить химические методы синтеза.

Так, например, наиболее распространенными способами получения оксидных наноматериалов на основе  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $CeO_2$  являются различные варианты химических методов, поэтому роль управляемого химического синтеза в формировании и модифицировании их свойств становится определяющей, поскольку именно на этой стадии закладываются размерные, фазовые, структурные характеристики, а следовательно, химические, физические, механические и другие свойства материалов.

Поиск оптимального метода синтеза керамических материалов (высокий процент выхода продукта при низких энергетических затратах, заданный размер частиц, низкая степень агломерации и т. п.) является важной задачей, решение которой позволит влиять на свойства керамики в заданном направлении, тем самым расширяя области ее применения.

Достижения в области технологии синтеза керамики и теории спекания убедительно показывают, что существуют большие возможности для создания керамических наноматериалов на основе оксидов и их соединений.

Следует отметить, что элементы структуры с наноразмерами всегда присутствуют в любом традиционном керамическом материале, но в наноматериалах они определяют их основные эксплуатаци-



онные свойства. Поскольку все вещества в виде элементов структуры с наноразмерами должны обладать необычными свойствами, переход к наноструктурам открывает обширное поле деятельности для исследователей, создающих новые материалы. Именно стремление к созданию новых керамических материалов с необычными свойствами и минимизации размеров многих изделий и устройств послужило причиной бурного развития в последнее десятилетие технологий нанокерамики.

Физические и химические свойства оксидных керамических материалов зависят от морфологии и химического состава исходных нанопорошков. Монодисперсные нанопорошки являются важнейшим материалом для изготовления керамики с улучшенными свойствами: механическими, электрическими, термическими, оптическими, каталитическими.

Получать нанокерамику можно из нанопорошка (он включает в себя традиционные стадии технологии получения керамики — синтез порошка, формование заготовки и ее спекание). С этой целью перспективно использовать неустойчивые твердые растворы, химические соединения или фазы, которые при термообработке начинают распадаться с выделением наноразмерной фазы, определяющей эксплуатационные свойства материала.

Разработка технологий синтеза оксидных нанопорошков является перспективным направлением в создании материалов нового поколения. Такие технологии должны позволять синтезировать высококачественные порошки с требуемой морфологией и размерной однородностью при сохранении чистоты и гомогенности состава. Дефектность микроструктуры керамики можно значительно уменьшить благодаря улучшению текучести порошка, которая достигается получением однородной формы частиц и узкого распределения их по размерам. Важнейшей проблемой при разработке технологических схем синтеза нанокерамики является сохранение наноразмеров на всех стадиях синтеза. Высокая поверхностная энергия наночастиц способствует их активному взаимодействию с окружающей средой. Роль окружающей среды могут играть и соседние частицы, что создает условия для образования агрегатов с возможностью их быстрой эволюции в кристаллы, размеры которых значительно больше наноразмерных. Поэтому основная проблема синтеза наноматериалов заключается в сохранении у элементов структуры размеров, позволяющих относить их к наноструктуре, при требуемом химическом составе.

Нанокерамику, как было рассмотрено выше, получают из наноразмерных порошков методами формования и спекания. Из-за высо-

кого внутреннего трения нанопорошки труднее уплотняются, поэтому для их формования часто используют импульсное и гидростатическое прессование, методы шликерного и гелевого литья, гидроэкструзии. При получении нанокерамики важной проблемой обычно является интенсивный рост зерна при спекании в обычных условиях. Специальные методы и режимы уплотнения и спекания керамики, позволяющие значительно снизить продолжительность и температуру высокотемпературных стадий ее получения (импульсного прессования, горячего прессования, некоторых видов низкотемпературного спекания), используют для снижения роста зерна или для его предотвращения.

В последние годы более перспективным является использование нанокерамики, которая получена методами синтеза, относящимися к методам «мягкой химии»: соосаждения гидроксидов, золь-гель метод, гидротермальный и т. д. Наноструктурированные порошки диоксидов титана, циркония, гафния и твердые растворы, соединения на их основе, синтезированные данными методами, уже сейчас находят применение в качестве катализаторов, газовых сенсоров, керамических имплантатов в медицине, конденсаторов, красителей, твердых электролитов и оптических покрытий. Можно прогнозировать, что с развитием таких методов синтеза использование оксидной нанокерамики в различных областях техники и электроники только усилится.

Наноматериалы конструкционного назначения на сегодняшний день являются также востребованными для решения различных проблем новой техники. Основные материалы данного класса — металлические, керамические, полимерные и композиционные. Для создания наноматериалов в консолидированном виде в основном используются четыре метода: порошковая металлургия, кристаллизация из аморфного состояния, интенсивная пластическая деформация и различные методы нанесения наноструктурных покрытий. Исследования по получению конструкционных наноматериалов для широкого практического применения находятся в процессе развития и требуют использования разнообразных нанотехнологий. Применимость того или иного материала определяется комплексом свойств, включающим соотношение между прочностью, вязкостью и пластичностью.

Значительный интерес к керамическим наноматериалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства значительно отличаются от таких же свойств крупнозернистых аналогов. Одно из перспективных направлений использования керамических наноматериалов — это водородная энергетика, в частности получение, накопление и хранение водорода. С этой целью разрабаты-

вается ряд новых наноматериалов для решения задачи каталитического преобразования углеводородов в водородсодержащее топливо. Наноматериалы отличаются достаточно высокой диффузионной подвижностью атомов по границам зерен, на 6 порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллах. Механизмы диффузионных процессов в наноматериалах далеко не полностью изучены. До сих пор остается дискуссионным вопрос о микроструктуре (о строении границ раздела и их атомной плотности), о влиянии нанопор и других свободных объемов нанокристаллов на их свойства.

Наиболее перспективные наноматериалы, стабильные при повышенных температурах и не меняющие свои свойства в течение всего срока эксплуатации, получают на основе многокомпонентных систем с привлечением тугоплавких металлов и соединений. Именно тугоплавкие оксиды, нитриды и карбиды металлов должны проявить себя в нанотехнологиях будущего. Наука о наноматериалах и нанотехнологиях в полной мере должна стать междисциплинарной с привлечением физики, химии и биологии.

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

[e-Univers.ru](http://e-Univers.ru)