

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ И КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В работе представлены результаты создания консолидированных наноматериалов и композиционной керамики с использованием вышеуказанных особенностей для синтеза прекурсоров порошков и заданных фаз, самоармирующих керамические матрицы.

Ключевые слова: наноматериалы консолидированные, композиты органические, композиты неорганические.

Введение. Современный этап развития науки и техники характеризуется значительными достижениями в области создания композиционных материалов (КМ). В современных разработках высоких технологий смешение компонентов на молекулярном уровне и создание КМ с дисперсными, наноразмерными и волокнистыми включениями являются основной тенденцией керамического материаловедения. Поэтому механохимия и золь-гель процесс, которые позволяют проектировать, создавать и управлять свойствами материалов и изделий из них, являются самыми перспективными направлениями при разработке новых технологических решений и новых материалов с заданными свойствами.

Обзор последних источников исследований и публикаций. Известно, что свойства композитов на основе тугоплавких соединений становятся размерно-зависимыми при уменьшении размера частиц до нескольких межатомных расстояний в одном, двух или трех измерениях [1,2]. Получение прочной наноструктурной керамики на основе ZrO_2 с значительным повышением механических свойств может быть реализовано путем создания материала с тонкой однородной структурой, на основе порошков бескислородных соединений прочностные свойства и трещиностойкость повышаются при создании –интра и –интер наноструктур [3,4].

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. Одной из характерных особенностей метода создания нанопропрочненных КМ наночастицами и нановолокнами β -SiC и Si_3N_4 является самоорганизация гелевых структур и целенаправленная организация нанореакторов для синтеза наночастиц и нановолокон указанных соединений. В нанореакторах посредством физических воздействий (температура и давление) удается управлять процессами химических превращений тетраэтоксисилана и последующей самоорганизации радикалов ($-CH_3$) в гелевых кластерах β -кristобалитовой структуры в органо-неорганический комплекс $(-CH_3)-(SiO_2)_n$. Этот комплекс является прекурсором компонентов для синтеза бескислородных соединений, в первую очередь, β -SiC при низких температурах. Низкотемпературный синтез SiC, согласно термодинамическим расчетам [5-8], возможен только из таких компонентов как углерод и монооксид кремния. При $P_{SiO} = 10^{-19} - 10^{-12}$ атм. и $P_{CO}/P_{CO_2} = 9:1 - 8:2$ синтез SiC может осуществиться при температуре ниже 700 К, что подтверждено экспериментально [6,7] в процессе термодеструкции гелей и при модифицировании порошков тугоплавких соединений для КМ при их измельчении с алкоксидом кремния. Механизмы низкотемпературного синтеза β -SiC в процессе механохимической активации порошков при измельчении с алкоксидом кремния и при термообработке гелей на его основе идентичны. При модифицировании порошка любого тугоплавкого наполнителя при измельчении с добавкой алкоксида кремния наблюдалось заро-

дышеобразование и синтез наночастиц β -SiC, а также систематические и несистематические нарушения кристаллических решеток измельчаемых порошков, что интенсифицирует спекание тугоплавких порошков при изготовлении КМ. Использование модифицированных алкоксидом кремния порошков α -SiC, B_4C , Si_3N_4 и Al_2O_3 в качестве наполнителей керамических матриц привело к созданию горячепрессованной трещиностойкой керамики, корундовых покрытий для защиты графита от окисления с нанопропрочненным β -SiC промежуточным слоем, нанопропрочненных углеграфитовых и карбидкремниевых КМ [9].

Использование наночастиц WC и частично стабилизированных оксидом иттрия наночастиц ZrO_2 позволяет методом горячего прессования при прямом пропускании тока через графитовую форму получить тонкую микроструктуру композитов с высокими физико-механическими свойствами. Данный процесс осуществляли на специально разработанной установке горячего прессования [10].

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. В данной работе представлены результаты использования указанных тенденций для создания перспективных композиционных материалов. Применение современных способов консолидации керамических материалов и объединение методов синтеза органической и неорганической химии, золь-гель метода и механохимии, позволяющих контролировать процессы синтеза заданных фаз на молекулярном уровне, дает возможность создавать высокоэффективные композиционные материалы.

Изложение основного материала. Консолидацию композиционных материалов на основе порошков бескислородных соединений осуществляли известным методом горячего прессования при температурах 1873-2573 К (30 мин). Горячее прессование ZrO_2 осуществляли при помощи разработанной установки горячего прессования с применением высокоамперного тока при пропускании его через графитовую пресс-форму [10] при температуре 1473-1673 К и скорости подъема температуры 400 градусов/мин.

Фазовый состав модифицированных порошков и разработанных материалов на их основе, размер зерен синтезированных фаз, свойства образцов определяли известными методами. Структуру SiC материалов изучали с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 и электронного микроскопа Jeol. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре DRON-3М при $Cu_{K\alpha}$ излучении.

Фазовый состав полученных образцов ZrO_2 - Y_2O_3 -WC исследовали методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku Ultima IV ($Cu_{K\alpha}$ – излучение, Ni – фильтр). Для определения точного элементного состава материала был выполнен рентгеноспектральный анализ с использованием растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D. Определение формы и размеров частиц порошков осуществляли с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100.

Исследование структуры спеченных образцов на основе частично стабилизированного диоксида циркония проводили методами силовой зондовой (атомносиловой микроскоп Ntegra Aura) и растровой микроскопии (растровый ионно-электронный микроскоп Nova NanoSEM). Микротвердость образцов керамики определяли с помощью автоматического микротвердомера AFFRI DM8 методом Виккерса с применением 1 кг нагрузки в течение 15 секунд.

Одноосные испытания образцов материалов на сжатие проводились при комнатной температуре на воздухе с помощью испытательной машины Instron 300LX.

Для создания трещиностойкой конструкционной керамики на основе бескислородных соединений использовали модифицированные порошки этих соединений при измельчении с добавкой алкоксида кремния (тетраэтоксисилана). Зародышеобразование и механохимический синтез β -SiC при измельчении порошков с этой добавкой наиболее ярко может быть представлен при получении модифицированного электрокорунда (рис.1). Уже через 1 час помола в шаровой мельнице наблюдается механохимический синтез β -

SiC из образовавшегося в процессе измельчения органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ [7].

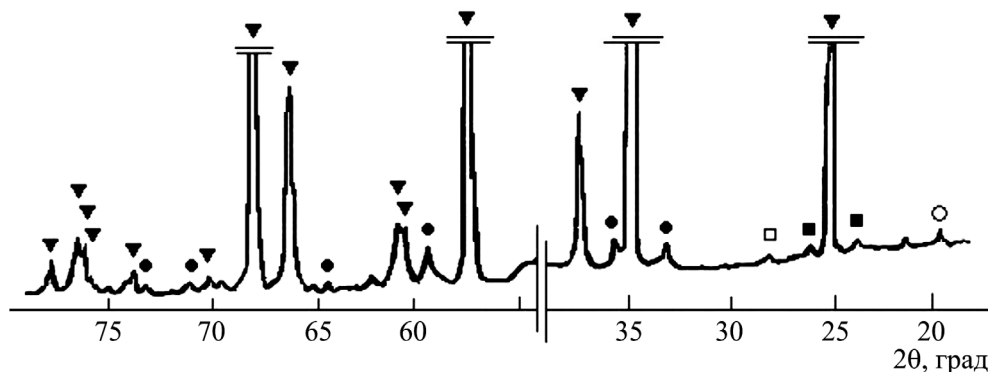


Рис. 1 Phase composition of modified fused corundum after one hour of milling:

▼ – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ● – $\beta\text{-SiC}$, ○ – Si_2ON_2 , ■ – mullite, □ – Si

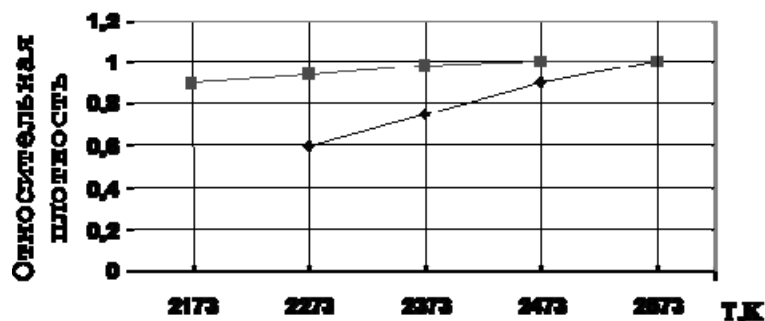


Рис. 2 Зависимость плотности ГП образцов из обычного (●) и модифицированного порошка (■) карбида кремния

Использование модифицированных алкоксидом кремния порошков тугоплавких соединений позволяет получить материалы теоретической плотности при значительно более низких температурах их консолидации (рис 2).

Благодаря наличию созданных при механохимической активации органо-неорганических комплексов $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$, механохимическому синтезу из них наночастиц $\beta\text{-SiC}$ и созданию глобул $\beta\text{-SiC}$ размером 80-30 нм, армирующих керамические матрицы из модифицированных порошков тугоплавких соединений таких как Al_2O_3 , $\alpha\text{-SiC}$, так и из B_4C , приводит к повышению прочности этих материалов при сжатии и трещиностойкости.

При консолидации модифицированных порошков алкоксидом кремния наблюдается самоармирование матриц материалов наночастицами $\beta\text{-SiC}$, создание –интра и –интер наноструктур.

Особенностью структур консолидированных при горячем прессовании материалов из модифицированных порошков является не только самоармирование керамических матриц наночастицами, что приводит к их дисперсионному упрочнению, но и отсутствие силикатных прослоек между зёрнами модифицированного наполнителя (рис.3).

Свойства горячепрессованной керамики из модифицированных порошков бескислородных соединений представлены в табл. 1.

Как видно из табл.1 показатели свойств горячепрессованных материалов из модифицированного алкоксидом кремния порошка SiC превосходят значения показателей плотности, пористости, прочности, а это обеспечивает более высокие показатели трещиностойкости и твердости при одинаковом значении коэффициента трения при сравнении из свойствами консолидированных материалов из обычного порошка SiC.



Рис.3 Поверхность разрушения горячепрессованного (1850 °С, 30 мин) SiC материала из модифицированного алкоксидом кремния порошка α -SiC 1 – глобулы наночастиц β -SiC, 2 – зерна α -SiC

Таблица 1. Свойства КМ из порошка карбида кремния

Свойства материала	Самосвязанный SiC	ГП из модифицированного порошка SiC	ГП из обычного порошка SiC
Плотность, г/см ³	3,0	3,3	2,92-3,03
Пористость, %	2,5	0	2-5
Предел прочности при изгибе, МПа	220	Не менее 650	Не более 440
K_{1C} , МПа.м ^{0,5}	2,9-4,1	6,2-6,5	Не более 4,4
Твердость, ГПа	9,1-9,6	14,7	10-11
Коэффициент трения	0,15-0,25	0,16	0,16

Исследование процессов горячего прессования с прямым пропусканием высокоамперного тока нанопорошковых смесей частично стабилизированного диоксида циркония ZrO₂- 3 мас.% Y₂O₃ и монокрибида вольфрама WC показали, что оптимальными режимами, обеспечивающими материалу максимальную плотность и механические свойства, являются: T_{сп} = 1300. - 1400 °С, P_{прес} = 30 МПа, t_{сп} = 2 мин.. Исследования микроструктуры полученных композитов ZrO₂- Y₂O₃-WC с содержанием в исходных смесях 10 мас.% и 20 мас.% WC, проведенные при помощи растровой электронной микроскопии., показали разницу как исходных смесей, так и полученных материалов.

На рис.3 видно, что агломераты монокрибида вольфрама со средним размером зерен распределены в «облаке» белой фазы ZrO₂-3 мас.% Y₂O₃. При этом заметно, что внутри агломерированных частичек WC существует некая сцепка, похожая на звенья в цепочке, которые в свою очередь хаотично извиваются. Микроструктура полученная в результате горячего прессования с прямым пропусканием высокоамперного тока при температуре 1350 °С показана на рис.4

Из рисунка 4 можно заметить, что зерна карбида вольфрама в основной массе расположены в виде мельчайших колоний из нанозерен, однако есть крупные агломераты монокрибида вольфрама внутри которой находятся также зерна диоксида циркония. Это наглядно видно на рентгеноспектральном анализе в точке 1.

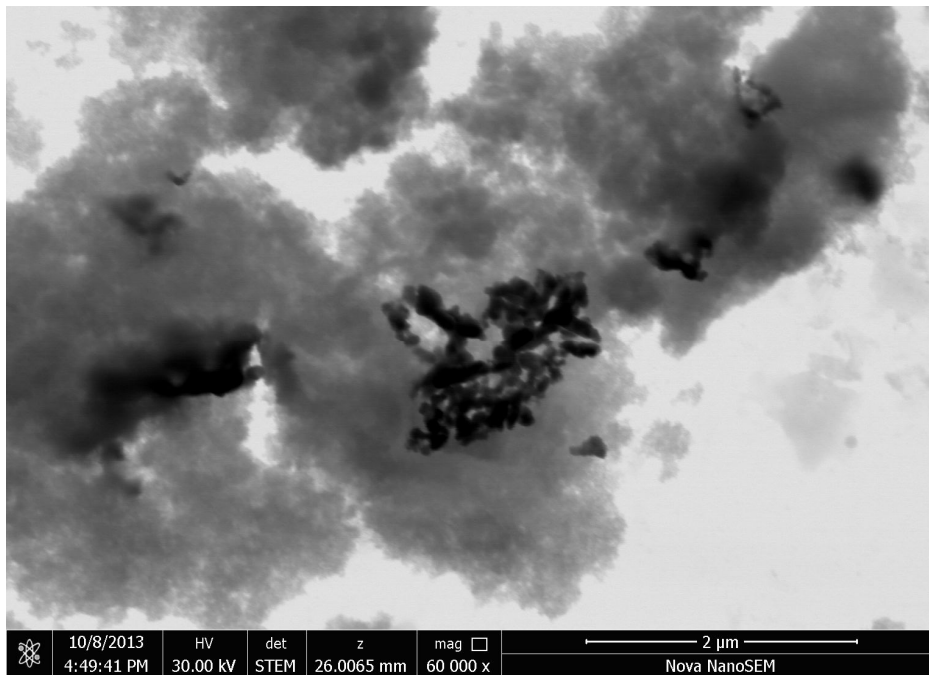


Рис 3. Исходная нанопорошковая смесь ZrO_2 - 3 мас.% Y_2O_3 -10 мас. % WC

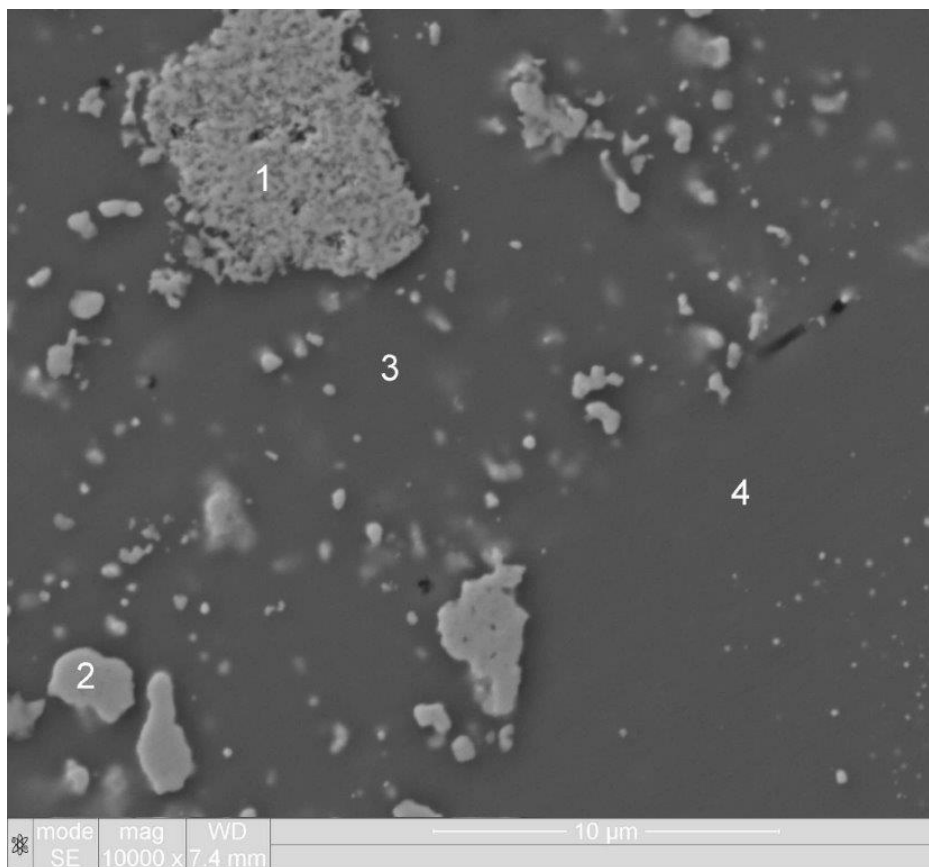


Рис.4 Микроструктура композита ZrO_2 - 3 мас.% Y_2O_3 -10 мас. % WC (спеченного при температуре $T=1350\text{ }^\circ\text{C}$, $P=30\text{ МПа}$ и времени выдержки 2 мин), .x 10000

1-WC агломерат,2-WC –субмикронная частица ,3,4-ZrO₂- 3 мас.% Y_2O_3

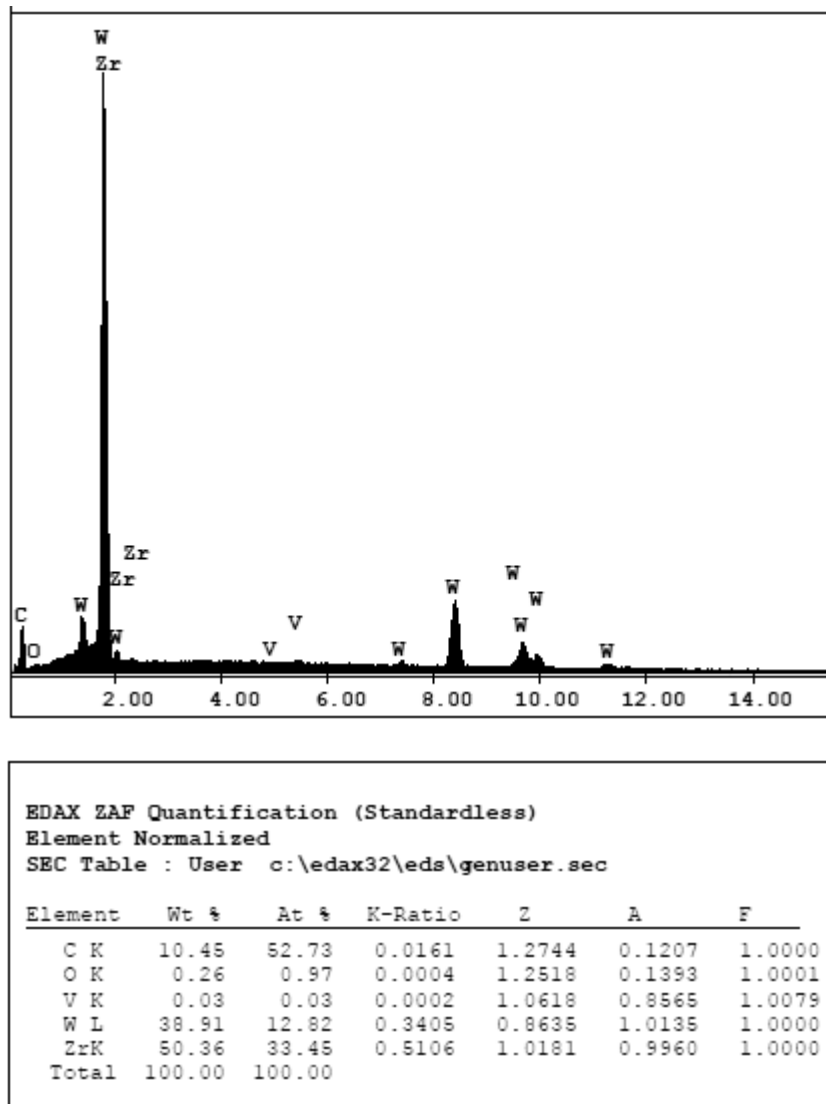


Рис.5 Ренгеноспектральный анализ образца ZrO_2-10 мас.% WC, полученного горячим прессованием при $T=1400^\circ C$

Результаты исследования свойств известной консолидированной керамики $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}$ и разработанной горячепрессованной $ZrO_2 - Y_2O - 10$ мас.% WC приведены в табл.2

Таблица 2. Свойства горячепрессованной модифицированной циркониевой керамики

Состав материала	Микротвердость, HV	Прочность при сжатии, МПа	Плотность пикнометрическая, г/см ³	Плотность относительно теоретической, %
$(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.8}$	1408	2586	6,08	98
$ZrO_2 - Y_2O - 10$ мас.% WC	1650	3200	6,2	99

Из сравнения механических характеристик частично стабилизированного диоксида циркония и разработанного композита на основе диоксида циркония с добавкой 10 мас. % WC видно, что механические свойства последнего заметно возрастают с введением монокарбида вольфрама.

Выводы. Таким образом, механохимический синтез наночастиц β -SiC в нанореакторах из созданного органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$ при модифицировании порошков тугоплавких наполнителей и углеродистых связей алкоксидом кремния и гелями на его основе позволил создать КМ на основе SiC, B_4C , Si_3N_4 с прочностью при изгибе не менее 650 МПа и трещиностойкостью $6,5-7,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$, а также высокостойкие к окислению и шлакоустойчивые периклазоуглеродистые материалы.

Методом горячего прессования (1200-1400 °С, скорость подъема температуры 400 градусов/мин) также синтезирован наноматериал $\text{ZrO}_2\text{-WC}$ из смеси нанопорошков WC и ZrO_2 путем терморазложения циркониевых солей. Добавки нанопорошков монокарбида вольфрама к частично стабилизированному диоксиду циркония приводят к повышению микротвердости и прочности, что, по-видимому, объясняется повышением прочности на межфазных границах и мелкозернистой структурой полученных образцов. Образцы из разработанного материала имели прочность при изгибе 250-300 МПа, трещиностойкость $10-15 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$, твердость 22-24 ГПа, теплопроводность 30-35 Вт/м К. Из проведенных исследований следует, что добавки нанопорошков монокарбида вольфрама к частично стабилизированному диоксиду циркония приводят к повышению микротвердости и прочности, что, по-видимому, объясняется повышением прочности на межфазных границах и мелкозернистой структурой полученных образцов.

Созданные гибридные органо-неорганические композиты на основе кальцийфосфатной матрицы, самоармированной кристаллами периклаза, нанопропрочняются в 3-4,5 раза, значительно повышая свои эксплуатационные характеристики

Литература

1. D.Sherman *Mechanical Properties of hard materials and their relation to microstructure* / D.Sherman, D.Brandon // *Advanced Engineering Materials*, 1999. – Vol. 1. – № 3-4. – P. 161–181.
2. Yuan Z. X. *Preparation of Y2O3-coated ZrO2 powder by suspension drying* / Z. X Yuan, J.Vleugels, Biest O. Van Der // *J. Mater. Scien. Let.*, 2000.- Vol. 19.- №5.- P. 359-361.
3. Шевченко В.Я. *Техническая керамика* / В.Я Шевченко, С.М. Баринов.- М.: Наука, 1993.- 192 с.
4. Баринов С.М. *Прочность технической керамики* / С.М Баринов, В.Я. Шевченко. - М.: Наука, 1996.- 157 с.
5. Семченко Г.Д. *Термодинамическое исследование возможности низкотемпературного синтеза SiC в системе Si-O2-C* / Г.Д.Семченко, И.Ю.Шутеева, М.А. Куценко [и др.] // *Современные проблемы термодинамики и теплофизики: Всероссийская конференция, 1-3 декабря 2009 г.: тезисы докладов.*- Новосибирск, 2009.- С. 187.
6. Семченко Г.Д. *Конструкционная керамика и огнеупоры* / Г.Д. Семченко.-Харьков: Штрих, 2000.- 304 с.
7. Семченко Г.Д. *Корундовые покрытия для высокотемпературной защиты графита от окисления* / Г.Д.Семченко, И.Ю.Шутеева, О.Н.Борисенко.- Харьков: Радуга, 2011.- 204 с.
8. Семченко Г.Д. *Золь-гель процесс в технологии керамики* / Г.Д. Семченко.-Харьков: БИ, 1997.- 144 с.
9. Семченко Г.Д. *Проверено огнем и временем* / Г.Д.Семченко / Харьков: Радуга, 2013.- 380 с.
10. Patent № 72841, Ukraine. *Device for hot pressing of powders by means of direct transmission of electric current.*/ Azarenkov M.O., Gevorkyan E.S., Lytovchenko S.V., Chyshkala V.O., Tymofeyeva L.A., Melnyk O.M., Gutsalenko Yu.G.; applicant for a patent and patent owner is Gevorkyan E.S. - №U 2012 03 031; application 15.03.12; published on 27.08.12, bulletin N 16.

©Г.Д. Семченко Е.С.Геворкян.

УДК 620.197

Г.Д. Семченко

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,

Е.С.Геворкян.

Українська державна академія залізничного транспорту

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ И КОНСОЛИДОВАННИ НАНОМАТЕРИАЛИ ИЗ ЗАДАНЫМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

В роботі представлені результати створення консолідованих наноматеріалів і композиційною кераміки з використанням вищевказаних особливостей для синтезу прекурсорів порошків і заданих фаз, самоарміруючих керамічні матриці.

Ключові слова: *наноматеріали консолідовані, композити органічні, композити неорганічні.*

UDC 620,197

GD Semchenko

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

E.S.Gevorkyan.

Ukrainian State Academy of Railway Transport

ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES AND NANOMATERIALS CONSOLIDATED SPECIFIED PROPERTIES

The paper presents the results of creating consolidated nanomaterials and composite ceramics with the above features for the synthesis of precursor powders and defined phases samoarmiruyuschih ceramic matrix.

Keywords: *nanomaterials consolidated, organic composites, inorganic composites.*