

¹Л.В. Судник, ¹В.И. Дубкова, ²Ю.А. Мазалов, ³В.С. Урбанович,
⁴А.А. Бойко, ⁴Е.Н. Подденежный, ⁵А.В. Семченко, ⁵В.В. Сидский

КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОМОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

¹ОХП «НИИ импульсных процессов с ОП»,

г. Минск, Беларусь

²ФГ БНУ ГОСНИТИ,

г. Москва, РФ

³РУП «НПЦ по материаловедению» НАН Беларуси,

г. Минск, Беларусь

⁴УО «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого»,

⁵ УО «Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины»

г. Гомель, Беларусь

Представлены результаты исследований по использованию керамических наноструктурированных частиц для создания композиционных функциональных материалов и изделий из них.

The results of studies on the use of ceramic nano particles to create a functional composite materials and products from them.

Введение

В настоящее время большинство областей естественных наук связано с миром объектов, объединенных определением «нано». Известно, что нано-частицы обладают повышенной поверхностной энергией, неупорядоченной структурой и поэтому проявляют большую эффективность в физико-химических процессах, в частности, в процессе спекания.

В рамках физико-технических проблем, связанных с внедрением наноструктурированных композитов, разработаны технологические приемы получения нанокристаллических керамических порошков и композиционных материалов с их участием на металлических, керамической и полимерной матрицах.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

В качестве примера композитов на металлической матрице взяты вторичные литейные алюминиевые сплавы, доля использования которых на предприятиях Беларуси постоянно растет. Повышение качества вторичных сплавов достигается постоянным усовершенствованием

рафинирующе-модифицирующей обработки расплава. При этом наблюдается существенное повышение физико-механических характеристик и, соответственно, эксплуатационных параметров силуминов (доэвтектических АК5М2 и заэвтектических АК21М5, 5Н2,5).

Микроструктура немодифицированного доэвтектического силумина состоит из твердого раствора кремния в алюминии и эвтектики, в которой кремний находится в виде грубых игольчатых и пластинчатых включений, снижающих прочность и пластичность сплавов. В результате введения модифицирующих частиц происходит перераспределение структурных составляющих и диспергирование эвтектического кремния. Иголки эвтектического кремния дробятся, приобретают округлую форму, уменьшаются размеры дендритов α -твердого раствора алюминия.

В заэвтектическом силумине при неизменном содержании первичного кремния — он характеризуется высокой дисперсностью. Вводимые частицы оказывают влияние на прочность при растяжении представленных композитов. В целом твердость сплавов повышается на 20–30 %, износостойкость в 3–4 раза, прочность на 15–24 %.

Аналогичные данные получены для сплавов на основе цинк-алюминий-магний, быстрорежущих сталей и чугунов [1–2].

Таким образом в композитах на металлической матрице наночастицы выступают в роли дополнительных центров кристаллизации, а их малый размер обуславливает большую площадь контакта с матричным материалом, при этом повышается предел текучести, прочности, пластичности, сопротивляемость износу материала к истиранию, снижается коэффициент трения и, в итоге, реализуется положительный эффект в виде повышения эксплуатационных характеристик.

Влияние нанокерамического модификатора на структуру и свойства полимерной композиции показано на примере сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Физико-химическая модификация полимеров различными наполнителями и нанодобавками обеспечивает выполнение постоянно возрастающих требований интенсивно развивающихся отраслей промышленности, таких как автомобилестроение, электроника, строительство.

Показано, что нанокompозиты на основе СВМПЭ, высоконаполненные керамическими наночастицами, обладают высокой устойчивостью к воспламенению, повышенными прочностными свойствами (10–20 %), повышенной теплостойкостью, пониженным дымовыделением.

Объектами исследования влияния нанокерамического модификатора на структуру и свойства полимерной композиции на основе СВМПЭ были реакторный порошок СВМПЭ производства РФ с молекулярной массой > 4,0 млн. и нанокерамический модификатор, в качестве которого использовали нанокристаллический моногидроксид алюминия.

Исследования надмолекулярной структуры СВМПЭ ненаполненного и в композиции с керамическими наночастицами методом электронной микроскопии показали следующее: на сколах образцов прессованного СВМПЭ ненаполненного наблюдаются вытянутые сферолитные структуры длиной, достигающей несколько десятков микрон, ориентированные своими протяженными сторонами в плоскости, перпендикулярной направлению приложения усилия при прессовании. Сферолиты достаточно равномерно распределены по всей поверхности скола и чередуются с аморфной (неупорядоченной) компонентой, сконцентрированной на внешних поверхностях поликристаллических агрегатов. При кристаллизации СВМПЭ из расплава в присутствии керамических наночастиц в условиях одноосной пластической деформации общий характер морфологических образований не изменяется, также имеет место образование сферолитов, однако наблюдается тенденция к их увеличению. Наномодификатор вытеснен в аморфную фазу полимера, встроен в ее надмолекулярные структуры, почти перпендикулярно расположенные к поверхности кристаллитов и стремящиеся к упорядоченности, проявляемой в увеличении скорости распространения ультразвуковых колебаний в образце нанокompозита.

Что касается физико-механических свойств получаемых нанокompозитов, то необходимо

отметить следующее. При малых степенях наполнения (до 5 мас.%) усиливающего эффекта не наблюдается, система еще достаточно подвижна, на что указывают данные электрофизических измерений и термомеханического анализа. На термомеханических кривых композитов СВМПЭ, содержащих 5 мас.% керамических наночастиц, наблюдается значительное понижение температур фазовых переходов и увеличение деформации при нагревании. Отчетливо обнаруживаются две области α -релаксации, обусловленные сегментальной подвижностью цепей в неупорядоченной (аморфной) области полимера. Первая из них связана с сегментальной подвижностью в адсорбционном (граничном) слое полимера, структура которого отличается от таковой в объеме композиции. Вторая точка перегиба совпадает с областью температур, характерных для СВМПЭ ненаполненного.

При высоких степенях наполнения СВМПЭ керамическими наночастицами (70 мас.%) наряду с большим числом связей, образующихся на поверхностях раздела фаз наполнитель-полимер, формируется собственная физическая сетка наномодификатора в объеме композиции, уменьшается подвижность молекулярных цепей полимера, образуется жестко связанная структура, что находит свое отражение в повышении удельного объемного электрического сопротивления и времени диэлектрической релаксации. Как следствие этому, наблюдается улучшение деформационных свойств композиции, значительное повышение ее теплостойкости и твердости, возрастает также на 10–14 % и динамический модуль упругости. Нанокompозитный материал на основе СВМПЭ, высоконаполненного керамическими наночастицами, обладает также высокой устойчивостью к воспламенению: будучи помещенным в пламя горелки образец не поддерживает горение и не выделяет дыма.

Разработаны новые полимерные нанокompозиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с керамическими наночастицами с улучшенными физико-механическими показателями, повышенной тепло- и огнестойкостью, пониженным дымовыделением.

В качестве примера керамических композитов в работе рассмотрены материалы с матрицей нитрида и карбида кремния, армированные наноструктурированными частицами идентичного состава.

Показано, что введение в состав нитридкремниевой керамики нитевидных волокон карбида, нитрида кремния значительно повышает ее прочностные свойства. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 способствует кристаллизации вытянутых «силоновых» зерен правильной огранки, благодаря которым растет прочность такого материала. Увеличение концентрации наночастиц способствует наиболее быстрому и полному фазовому $\alpha \rightarrow \beta$ переходу.

Для материалов, полученных методом порошковой технологии, пористость является структурным компонентом, присутствующим даже в наиболее плотных, горячепрессованных материалах. Прочность при изгибе и сжатии беспористой керамики может достигать значений 900–1000 МПа и 1500–1700 МПа соответственно, что в 2–2,5 раза выше значений, полученных на жидкофазноспеченной керамике из микронных порошков печного синтеза. Мы получили керамический материал со следующими характеристиками: $\sigma_{\text{изб}} \approx 580$ МПа; $\sigma_{\text{сж}} \approx 850$ МПа.

Для нанокompозитов твердость ниже, чем для керамики на основе микронных порошков Si_3N_4 . Видимо частицы Si_3N_4 частично растворяются в оксидной связке, образуя «силоновую» фазу, снижающую общую твердость материала.

Разработанные технологии позволяют получать порошки с нанокристаллической структурой с требуемыми свойствами (дисперсностью, морфологией, фазовой и химической чистотой) и использовать для получения композиционных материалов сегнетоэлектрической керамики состава SBT, магниторезистивных материалов, представляющих композиты $\text{SiO}_2\text{-Fe}_x\text{C}_{\text{ox}}\text{O}_z$; смесь сложных оксидов, включающих агломераты $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; агломераты нанокристаллических гидроксидов алюминия; порошки на основе ZnO, MgO [3].

Известно, что в случае многокомпонентных систем энергетически более выгодной является ситуация, при которой имеет место неоднородное распределение компонентов и фаз. При

этом в приповерхностном слое стабилизируются фазы, характеризующие более высокотемпературное состояние по сравнению с внутренним объемом. В случае близости структур оболочки и ядра связь между ними может быть когерентной (псевдоаморфной) и влияние друг на друга существенно, а в случае разности структур между ними образуется межфазная граница и взаимное влияние незначительно.

Эти особенности строения подтверждаются экспериментально рентгено- и электронографическими данными о различных структурных несовершенствах малых частиц и состоящих из них систем. Показано, что в ультрадисперсных частицах по сравнению с обычными кристаллами обнаружены изменения межплоскостных расстояний, увеличение среднеквадратичных смещений атомов, вакансии, микроискажения, неоднородная деформация, фазовое расслоение, аморфизация и другие. Причинами особенностей строения полученных частиц могут быть неравновесное состояние, влияние геометрического фактора, некомпенсированность связей у значительной доли атомов в приповерхностных слоях. Последнее ответственно за высокую химическую активность, так что заметное влияние примесей на искажение их структуры – тоже косвенный результат наличия развитой поверхности.

Ультрадисперсные частицы отличаются от других типов конденсированного состояния вещества: жидкого, аморфного, стеклообразного и т.д., поскольку для указанных типов вещества характерен только ближний порядок в расположении атомов. При этом реализуется особый тип дальнего порядка, при котором межатомное расстояние закономерно изменяется при переходе от центра к ее поверхности. С другой стороны, возможность реализации в различной степени упорядоченности в широком спектре от близкой к строгому дальнему порядку до минимальной в одно-двух ближних координационных сферах показывает отсутствие четкой границы и условность деления твердых тел на кристаллические и аморфные.

Разработаны технологические приемы и оптимизированы составы композитов на керамической матрице для электрических контактов, инструментальной керамики, бронезащитных элементов, а также пористых консолидированных материалов: фильтров, сорбентов, шлифовальных и полировальных инструментальных материалов и изделий из них.

Заключение

Резюмируя изложенное, можно отметить, что предлагаемые подходы к совершенствованию этапов технологической подготовки композитов с участием нанокристаллических керамических порошков способствуют структурной перестройке, образованию промежуточных фаз и могут эффективно использоваться для разных групп материалов и изделий, имея коммерческую востребованность.

Список использованных источников

1. Судник, Л.В. *Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия [Текст] / Л.В. Судник, П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, Ю.А. Мазалов, А.В. Берш.* - Минск: «Беларуская навука», 2010 г.- 183 с., табл. 36, ил. 154, Библиогр.: 202 назв. ISBN 978-985-08-1218-6.
2. Рудницкий, Ф.И. *Исследование влияния наномодифицирования на структуру и свойства цинковых антифрикционных сплавов [Текст] / Ф.И. Рудницкий, Ю.А. Николайчик, Л.И. Куприянова // Литье и металлургия.* – Минск: БНТУ, 2015. № 1(78). – С. 32-36.
3. Semchenko, A. *Sol-gel synthesis of functional materials for electronic devices [Текст] / A. Semchenko, V. Sidsky, A. Rybakov, V. Gaishun, V Gremenok, E. Zaretskaya, L. Sudnik // Proceedings of the 2nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology .- Minsk, Belarus, 6-8 May, 2015.*

Статья поступила в редакцию 21.04.2015