

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

А.И. ХРИСТОФОРОВ, Э.П. СЫСОЕВ,
И.А. ХРИСТОФОРОВА

НАНОКЕРАМИКА

Учебное пособие

В трех частях

Часть 2

Владимир 2006

УДК 666
ББК 35.42
Н25

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор
Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева
А.В. Беляков

Кандидат технических наук, профессор, зав. кафедрой
химической технологии тугоплавких неметаллических
и силикатных материалов Ивановского государственного
химико-технологического университета
Е.М. Александров

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Христофоров, А. И.

Н25 Нанокерамика : учеб. пособие. В 3 ч. Ч. 2 / А. И. Христофоров,
Э. П. Сысоев, И. А. Христофорова ; Владим. гос. ун-т. – Владимир :
Изд-во Владим. гос. ун-та, 2006. – 40 с.
ISBN 5-89368-

Содержит теоретический материал по дисциплинам специализации 250802 – технология керамики, огнеупорных и композитных материалов. Подготовлено с целью изучения студентами новейших технологий керамического производства. Представлен обзор синтеза нанопорошков из водных растворов. Рассмотрен процесс высокотемпературного синтеза наноматериалов при пиролизе, горении, в плазме искрового разряда. Приведен анализ свойств нанокерамики.

Предназначено для студентов специальности 240304 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов всех направлений и специализаций, а также аспирантов и инженеров, работающих в области производства тугоплавких неметаллических материалов.

Ил. 17. Табл. 2. Библиогр.: 34 назв.

УДК 666
ББК 35.42

ISBN 5-89368-

© Владимирский государственный
университет, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ИЗ РАСТВОРОВ	5
1.1. Синтез нанопорошков гетерофазным осаждением из водных растворов	5
1.2. Синтез нанопорошков золь-гель способом	6
1.3. Гидротермальный синтез.....	9
1.4. Синтез нанокерамики с применением металлоорганических соединений.....	11
Контрольные вопросы.....	13
2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА	15
2.1. Синтез нанопорошков, основанный на пиролизе полупродуктов ...	15
2.2. Синтез нанокерамики спеканием в плазме искрового разряда	17
2.3. Синтез керамических наночастиц в реакторе с аэрозольным пламенем	19
2.4. Синтез наноразмерных порошков ZrO_2 сверхкритической сушкой жидкого геля	22
Контрольные вопросы.....	23
3. АНАЛИЗ СВОЙСТВ НАНОКЕРАМИКИ	25
3.1. Анализ стабильности наноструктурированных материалов	25
3.2. Влияние фактора дисперсности на морфологию наночастиц	27
3.3. Анализ свойств нанокерамики, полученной плазменным напылением.....	30
Контрольные вопросы.....	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	39
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	39

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, изложенные во второй части учебного пособия «НАНО-КЕРАМИКА», являются логическим продолжением основных положений по синтезу, свойствам и применению нанокерамических материалов, представленных в 1-й части (А.И. Христофоров, Э.П. Сысоев, И.А. Христофорова Нанокерамика: учеб. пособие / Владим. гос. ун-т. Владимир, 2005. 83 с.)

По своим электрическим, механическим, магнитным и оптическим свойствам наноматериалы значительно превосходят аналогичные традиционные материалы, а в ряде случаев их свойства настолько уникальны, что открывают новые, часто неожиданные области применения: в качестве абразивов, катализаторов, покрытий, средств магнитной записи, магнитоизоляторов, мембран, солнцезащитных средств, вяжущих, наполнителей для композиционных материалов. В ближайшем будущем предполагается широкое использование в производстве биоматериалов, режущего инструмента, конструкционной керамики, в создании газовых сенсоров, топливных элементов на твердых оксидах, тонких пленок, жаростойких покрытий, люминофоров, а также эмиттеров и прозрачных функциональных пленок, для изготовления магнитных сред, контрастных агентов, магнитных жидкостей); в оптоэлектронике (пигменты, защита от ультрафиолетового излучения) и в металлообработке. Несмотря на то что до сих пор нет промышленного производства крупногабаритных изделий из нанокерамики, в ближайшее время ожидается появление на рынке двух видов продукции такого рода: прецизионных сверл из ультрадисперсного карбида вольфрама, легированного кобальтом, и многослойных конденсаторов на основе титаната бария.

Перевод с английского языка выполнен доцентом, кандидатом технических наук Эдуардом Павловичем Сысоевым. Авторы учебного пособия выражают глубокую благодарность доктору технических наук, профессору Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева Алексею Васильевичу Белякову; кандидату технических наук, профессору заведующему кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Ивановского государственного химико-технологического университета Евгению Михайловичу Александрову.

1. СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ИЗ РАСТВОРОВ

1.1. Синтез нанопорошков гетерофазным осаждением из водных растворов

Серьезные работы по внедрению нанотехнологии в производство керамических материалов проводятся в Белорусском государственном университете. Синтез титаната алюминия $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ (тиалит) проведен с применением метода гетерофазного осаждения. В качестве исходных веществ использовали плазмохимический TiO_2 (размер зерен 60 – 120 нм) и водные растворы $AlCl_3$ и NH_4OH . Повышенная реакционная способность плазмохимического TiO_2 (в виде модификации анатаза), обусловленная метастабильным фазовым состоянием и высокой дисперсностью, способствовала значительному увеличению выхода тиалита благодаря влиянию эффекта Хедвала. Гидроксид алюминия, осажденный при $pH = 6 - 8$, при термообработке переходил в аморфный Al_2O_3 , а затем в γ - и α -формы, что также способствовало активизации химической реакции при термообработке осажденных смесей. При $1400\text{ }^\circ C$ синтез тиалита на основе совместно осажденных смесей практически заканчивался, а выход этой фазы составлял $\sim 90\%$. Благодаря гетерофазности осадков их фильтрация не вызывала затруднений. Порошки, спеченные при $600\text{ }^\circ C$, использовали для получения тиалитовых керамических материалов. Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) этих материалов, полученных полусухим прессованием при давлении 100 МПа и обжиге при $1400\text{ }^\circ C$, составил $5,6 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$, прочность на сжатие 25 – 30 МПа. При такой технологии не требуется проводить предварительный синтез титаната алюминия и существенно снижается температура обжига керамических материалов.

Что касается муллита, то для его синтеза методом совместного осаждения использовали водные растворы $AlCl_3$, Na_2SiO_3 и NH_4OH . Осадок оставался рентгеноаморфным до $900\text{ }^\circ C$ и представлял собой смесь гидроксида алюминия и поликремниевой кислоты, т.е. в процессе осаждения взаимодействия между ними не происходило. В зависимости от условий

получения осажденных смесей при 1000 °С возможно образование как муллита, так и силлиманита в качестве промежуточной фазы. Данные Рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) указывают на интенсивное образование муллита в образцах, обожженных при 1200 – 1400 °С. Получение муллитотиалитовых композиций проводили с помощью гетерофазного осаждения титаната алюминия и муллита, при этом осадки получали действием NH_4OH на раствор, содержащий AlCl_3 , Na_2SiO_3 и плазмохимический TiO_2 , а также смешиванием свежесажденных осадков муллитового и тиалитового составов. Рентгенограммы полученных смесей после термообработки при 900 °С фиксировали наличие непрореагировавшего TiO_2 в форме анатаза, корунда и незначительного количества муллита. С повышением температуры до 1300 °С количество муллита резко возрастало и появлялись пики тиалита. Процесс формирования муллита и тиалита практически завершался при 1450 – 1500 °С. Текстура материалов представляла собой однородный конгломерат спекшихся частиц с порами между ними, а структура была представлена продолговатыми кристаллами муллита и округлыми кристаллами тиалита размером 1 – 4 мкм. Муллитотиалитовые керамические материалы, полученные методом осаждения, имели следующие свойства: ТКЛР $(10 - 12) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, прочность на сжатие 96 – 98 МПа, водопоглощение 7 – 9 %. Изделия выдерживали 100 теплосмен (1100 °С – вода). При синтезе алюмомагниевого шпинели ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) из совместно осажденных гидроксидов магния (II) и алюминия (III) взаимодействие между ними происходило на стадии осаждения с образованием кристаллогидрата состава $\text{Mg}_5\text{Al}_4\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Пиков, принадлежащих индивидуальным гидроксидам или оксидам магния (II) и алюминия (III), не было обнаружено. С повышением температуры обжига до 1300 °С наблюдали увеличение интенсивности пиков шпинели.

1.2. Синтез нанопорошков золь-гель способом

В Институте химии Коми НЦ УрО РАН золь-гель способом синтезировали микрокристаллическую керамику состава корунд – алюминат лантана. Получение керамики основано на использовании метода синтеза ультрадисперсных частиц при гидролизе органических и неорганических соединений металлов. Золи сложного состава получили смешением золь-гелей оксидов после предварительного изучения электроповерхностных свойств

частиц дисперсной фазы и определения границ области коагуляционной устойчивости системы. Полученные в результате дальнейшей обработки золя порошки характеризовались постоянством химического состава, и керамика, полученная на их основе, имела микрокристаллическую структуру и однородное распределение кристаллов оксидных фаз различной формы по всему объему. Фазовый состав керамики был сформирован из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ и незначительного количества перовскита LaAlO_3 . Аллюминат лантана имел кристаллы слоистой структуры пластинчатого типа с длиной граней до 14 мкм. Кристаллы корунда имели столбчато-призматическую форму с различным числом граней и размером 20 – 30 мкм.

В Институте материаловедения научного центра ДВО РАН (г. Хабаровск) золь – гель технологию использовали для получения тонкодисперсных композиционных порошков на основе цирконийсодержащего минерального сырья. Золь-гель способом получили аморфный порошок из циркониевого концентрата состава 49 % ZrO_2 , 47 % SiO_2 . Высушенный на воздухе продукт представлял собой тонкодисперсный порошок, состоящий из агломератов размером до 50 нм и содержанием ZrO_2 до 52 %. Исходными реагентами для синтеза геля являлись бораты циркония и кремния, полученные методом сплавления циркониевого концентрата со смесью буры и соды, взятых в соответствующих пропорциях. При температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ начиналась кристаллизация из аморфного порошка кристаллических фаз: ZrO_2 -моноклинной и кубической.

В Сыктывкарском государственном университете исследовали поликристаллические оксидные волокна на основе ультрадисперсных порошков, полученных по золь-гель способу. Получили микрокристаллические керамические волокна на основе ультрадисперсных порошков оксидов алюминия, кремния, титана и смешанного муллитового состава с использованием золь-гель способа. Синтез волокон соответствующих составов проведен с использованием оксидных золь, полученных гидролизом алкоксидных соединений и неорганических солей данных элементов. Требуемый состав сложных золь оксидов формировали путем смешения золь отдельных оксидов, опираясь на знание электроповерхностных свойств частиц дисперсной фазы каждого золя. Полученные золи переводили в состояние ксерозоль, сохраняя нанометровый размер частиц оксидов и высокую однородность химического и фазового составов частиц во всем объеме системы. Подбор системы растворитель – загуститель – золь позволил

получить оксидные волокна с микрокристаллической структурой методом вытягивания или продавливания через фильеру. Полученные волокна имели величину удельной поверхности до $100 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр 1 – 10 мкм и соотношение $1/d$ более 100. Преимущество данного метода заключается в возможности варьирования характеристик волокна при формировании из частиц различного размера.

В университете Autonoma de Nueva Leon (Мексика) золь-гель способом синтезировали при обычных условиях нанокпозиционное соединение $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора гидролиза. В процессе получения материала роль прекурсоров выполняли изопророксид Ti и соль ацетата Li. Полученные образцы геля отжигали при различных температурах. Полученные нанобразцы использовали в качестве катализатора при разложении изопроропанола с выделением пропилена и ацетона, что является индикатором кислотности и основности исследованного нанокристаллического твердого материала.

Разработана технология золь-гель синтеза метатитаната бария в водных средах с получением порошков перовскитовой структуры. Такие порошки представляют интерес для синтеза пьезоэлектрической керамики, а также нанокерамик и стёкол, содержащих сегнетоэлектрические нано- и микрокристаллы, – материалов с квантово-размерными эффектами. Показано, что метатитанат бария может быть синтезирован золь-гель способом в водной среде с использованием в качестве прекурсоров гидратированных титанатов аммония или натрия и воднорастворимых солей бария.

Для оптимизации условий синтеза:

– изучено гетерогенное замещение катионов натрия на ионы водорода в гидратированном титанате натрия и рассчитаны термодинамические характеристики процесса, позволяющие определить условия наиболее эффективного использования прекурсоров на основе оксогидроксидной матрицы титана (IV);

– определено влияние концентрации ионов водорода и концентрации бария в растворе, а также температуры и времени термообработки получаемых в результате золь-гель синтеза твёрдых продуктов на состав образующихся фаз;

– установлено, что протонирование гидратированных титанатов аммония или натрия и последующие процессы оляции и оксоляции оксигидроксидной матрицы титана (IV) ведут к частичной потере ионообменных

центров и отклонению от стехиометрии целевого продукта (метатитаната бария);

– найдено, что при синтезе целевого продукта присутствие карбоната бария в твердой фазе провоцирует образование тетрагональной структуры метатитаната бария.

Определены оптимальные условия получения однофазного метатитаната бария стехиометрического состава со структурой перовскита при использовании в качестве прекурсоров гидратированных титанатов аммония или натрия. Показано влияние условий синтеза на крупность получаемых порошков. Проведены лабораторные опыты по синтезу метатитаната бария, подтвердившие результаты исследовательской работы.

Особенности процесса взаимодействия порошкообразного нитрида кремния с газовыми средами исследовали по поведению гидрогелей твердых растворов состава $(Zr - Ce)_xO_y$ при их старении. Синтез ультрадисперсных порошков проводили при концентрациях исходных растворов от 0,01 до 1М. Свежеосажденные осадки, высушенные при 120 °С, представляли собой аморфный порошок, состоящий из агломератов отдельных частиц со средним размером менее 5 нм. Старение образцов проводили под маточным раствором до 6 суток. В зависимости от условий осаждения осадков и времени их старения ультрадисперсные частицы объединялись в агломераты размером 9 – 20 нм с удельной поверхностью 15 – 50 м²/г.

1.3. Гидротермальный синтез

В институте химии силикатов РАН (г. С.-Петербург) исследовали влияние параметров гидротермального синтеза на химический, фазовый и дисперсный состав порошков ZrO_2 (температура 200 – 350 °С, давление 30 – 90 МПа, время обработки 1 – 24 ч). В качестве гидротермальных растворов использовались дистиллированная вода и растворы галогенидов щелочных металлов различной концентрации. Во всех случаях синтезированный ZrO_2 находился исключительно в кристаллическом состоянии. Полученный порошкообразный материал состоял из слабоагломерированных частиц округлой формы со средним диаметром 10 – 30 нм, варьирующимся в зависимости от режима синтеза, причем распределение частиц по размерам имело достаточно узкий характер. В зависимости от размера частиц, температуры и химического состава гидротермального раствора наблюдалась

различная степень стабилизации термодинамически неустойчивых при нормальных условиях тетрагональной и кубической модификаций. Нанокристаллические порошки ZrO_2 , синтезированные в гидротермальных условиях, по ряду параметров выгодно отличались от ультрадисперсных порошков, полученных другими физическими и химическими методами. Прежде всего, это малая агломерированность нанокристаллических частиц, тонкая регулируемость их размеров и фазового состояний, близкий к монодисперсному характер распределения частиц по размерам. В плане создания ультрадисперсных материалов, обладающих высокой сорбционной способностью, и перспективных для иммобилизации радиоактивных отходов провели изучение влияния предыстории исходных веществ и параметров гидротермальной обработки на фазовое состояние и микроструктуру синтезированных порошков кремнезема. В работе использовали кремнеоксидные прекурсоры, полученные различными способами и отличающиеся друг от друга по химическому составу и микроструктурным параметрам: воздушно-сухой аэросил А-300, полученный конденсированием SiO_2 из паровой фазы при высоких температурах, силикагель и ксерогели, полученные переводом золь тетраэтоксисилана в гели с последующей сушкой при 100 – 500 °С. Образцы подвергались гидротермальной обработке в дистиллированной воде при 300 – 500 °С и давлении 50 – 70 МПа. Максимальные отличия между образцами с различной предысторией наблюдали по таким параметрам, как средний размер и распределение частиц по размерам, степень кристаллизации и тип кристаллизующихся структур, а также степень агломерированности частиц. Большая склонность к кристаллизации наблюдалась у образцов, полученных по золь-гель технологии, причем для указанных составов наблюдалась резко выраженная температурная граница активации процесса кристаллизации при 450 – 480 °С. С использованием солей Th и Ti химическим способом [3] получили нанокристаллические порошки тетрагонального ZrO_2 , стабилизированного Th и Ti. По этому способу прекурсор раствора получали из нитрата циркония, нитрата Th или тартарата Ti, с триэтаноломином, с последующим испарением, пиролизом и прокаливанием полученных нанокристаллических порошков. После температуры прокаливания 650 – 1100 °С размер кристаллитов порошков составил 10 – 30 нм, а размер частиц – 30 – 70 нм. Синтез наноразмерных порошков цирконата Ва с ведением в шихту мочевины и других ингредиентов реакции проводили двухчасовым прокаливанием при 1200 °С («холодной температуре»), при этом формировалась

чистая фаза цирконата Ва. Оценку качества проведенного спекания определяли по полученной микроструктуре. Процесс разложения BaCO_3 приводил к образованию внутренней пористости, снижающей плотность материала, даже в том случае, когда спекание проводили при $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Наноразмерные прошки тетрагонального поликристаллического ZrO_2 получали соосаждением в сильно щелочной среде. Полиэлектролитные диспергаторы NH_4PAA синтезировали при тщательном контроле параметров реакции. Исследование изотермической адсорбции наноразмерных суспензий тетрагонального поликристаллического оксида алюминия показало, что оптимальное содержание диспергатора при $\text{pH} = 9 - 10$ составило 1. Величина ζ -потенциала поверхности наноразмерного порошка поликристаллов ZrO_2 определяется количеством адсорбированного полиэлектролитного диспергатора. По мере введения диспергатора величина ζ -потенциала порошка снижалась с 8,1 до 4,7. Сверхвысокое содержание диспергатора ослабляло стабильность суспензий наноразмерного порошка.

1.4. Синтез нанокерамики с применением металлоорганических соединений

Синтез нанокерамики и композитов необходимо рассматривать с единых позиций способов получения органо-неорганических нанокompозитов, основных проблем развития этого нового направления материаловедения, возникшего на стыке науки о полимерах, коллоидной химии и физико-химии ультрадисперсного состояния, способов формирования композиционных материалов и полимернеорганических сетчатых гибридов со взаимопроницающими сетками. Основное внимание уделяется золь-гель методам синтеза, в том числе темплатным процессам, протекающим в условиях строгой стереохимической ориентации реагентов, интеркаляции мономеров и полимеров в пористые и слоистые матрицы, их внутрикристаллическим и постинтеркаляционным превращениям; методам синтеза и свойствам металлополимерных полимолекулярных пленок Ленгмюра – Блуджетт – своеобразных супрамолекулярных ансамблей, включающих наноразмерные частицы, содержащие металлы. Процессы образования органо-неорганических нанокompозитов в объектах живой и неживой природы имеют единую природу, что открывает широчайшие возможности для применения новых знаний.

В Харбинском технологическом институте (Китай) для оценки методов синтеза нанопорошка 3Y – TZP (тетрагональный поликристаллический диоксид циркония с добавкой 3 мол. % оксида иттрия) использовали теорию фракталов. Порошки синтезировали методом дистиллирования и методом нагрева водно-спиртовых растворов солей, а размеры зерен и агломератов определяли просвечивающей электронной микроскопией. Используя теорию фракталов, получили зависимости между размером фрактала и полученными характеристиками спекания. Экспериментально установили, что характеристики спекания порошков можно повысить за счет снижения размеров фрактала и радиусов агломератов при условии сохранения размера зерен порошка постоянными. Размеры фракталов, полученных по данным микроскопии, сопоставлены с результатами спекания и данными ИК-спектроскопии. Метод водно-спиртового раствора солей для получения наноразмерных порошков оказался более приемлемым.

В Институте химии силикатов РАН (г. С.-Петербург) исследовали влияние добавки алюмоорганического соединения на спекание и свойства керамики на основе ZrO_2 . Алюмоорганическое соединение представляло собой находящийся в активной форме продукт термодеструкции элементоорганического соединения (ЭОС), в качестве которого был выбран алюмокс (АО) – алкоксиалюмооксан, стабилизированный ацетоуксусным эфиром. Добавка АО способствовала спеканию в значительно большей степени, чем кристаллический Al_2O_3 .

В Московском институте химии и технологии элементоорганических соединений синтезировали и исследовали свойства нанометаллополикарбосиланов (n – MPCS) и специфику их превращения в керамику. Прекерамические полимеры получали из металлических наночастиц быстрым термолизом соединений, содержащих металлы в полимерном расплаве или растворе. Металлические наночастицы получали из тетрабензилтитана, тетрабензилциркония, би (циклопентадиенил) дихлорида Ti и Zr. Прекурсоры Cr_2ZrCl_2 и $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ способствовали получению наночастиц с диаметром 2 – 4 мкм. Разложение гидроксида алюмокарбонатного аммония (ААСН) является перспективным методом получения ультрачистого и наноразмерного хорошо спекаемого порошка Al_2O_3 , что устраняет проблему загрязнения окружающей среды выбросами SO_2 , образующихся при прямом пиролизе, например алюмофосфатного аммония (ААС) . Поскольку ААСН обычно синтезируют в жидкой фазе, метод используют для точ-

ного контроля размера, распределения по размерам и формы частиц ААСН при оптимизации процессов синтеза с целью получения хорошо спекаемых порошков α - Al_2O_3 разложением ААСН. При нагреве до 1150 °С ААСН проходит серию аморфных превращений, при котором θ -форма переходит в γ -форму Al_2O_3 . Снижение температуры перехода позволяет получать ультразернистые порошки α - Al_2O_3 .

Контрольные вопросы

1. В чем состоит преимущество наноструктурных материалов? Каковы области применения наноструктурных материалов, положение России на рынке производства и потребления наноматериалов?

2. Титанат алюминия (тиалит). Исходные вещества для синтеза исходных ингредиентов. При какой температуре заканчивается синтез тиалита? КТЛР и прочность при сжатии тиалита.

3. Исходные ингредиенты для синтеза муллита. Какие промежуточные вещества образуются при 1000 °С в процессе синтеза муллита? При каких температурах происходит интенсивное образование муллита?

4. Синтез муллитотиалитовых композиций. Исходные реагенты. При какой температуре завершается синтез муллита и тиалита. Каковы физико-механические свойства муллитотиалитовых материалов?

5. Синтез алюмомагниевого шпинели.

6. Сущность золь-гель способа синтеза микрокристаллической керамики состава корунд – алюминат лантана. Фазовый состав корунд-алюминат лантановой микрокристаллической керамики. Форма кристаллов алюмината лантана и корунда.

7. Исходные ингредиенты для синтеза циркониево-кремниевого концентрата. Размер агломератов, формируемых при синтезе.

8. Сущность способа синтеза поликристаллических оксидных ультрадисперсных волокон из оксидов кремния, титана, алюминия. Технические приемы. Характеристика полученных волокон.

9. Синтез нанокпозиционного соединения $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$, катализатор реакции и применяемые прекурсоры.

10. Технология золь-гель синтеза метатитаната бария. Прекурсоры для его синтеза. Особенности и перспективы применения. Условия оптимизации синтеза метатитаната бария.

11. Каким образом «старение» осадков растворов $(Zr - Ce)_xO_y$ влияет на размер агломератов?

12. Влияние параметров гидротермального синтеза на химический, фазовый и дисперсный состав порошков ZrO_2 . Состав реакционной среды. Какие параметры определяют степень стабилизации термодинамически неустойчивых при нормальных условиях тетрагональной и кубической модификаций нанокристаллических порошков ZrO_2 , синтезированных в гидротермальных условиях?

13. Получение кремний-оксидных прекурсоров на основе воздушно-сухого ахросила А-300 для синтеза ультрадисперсных порошков. Создание ультрадисперсных материалов, обладающих высокой сорбционной способностью.

14. Условия синтеза химическим способом нанокристаллических порошков тетрагонального ZrO_2 , стабилизированного Th и Ti. Какие отличительные особенности имеют нанокристаллические порошки ZrO_2 , синтезированные в гидротермальных условиях, по сравнению с ультрадисперсными порошками, синтезированными другими физическими и химическими методами?

15. Особенности синтеза цирконата бария.

16. Применение полиэлектролитных диспергаторов NH_4PAA для синтеза поликристаллического ZrO_2 .

17. В чем проявляется общность процессов образования органо-неорганических нанокомпозитов в объектах живой и неживой природы?

18. Особенности синтеза тетрагонального поликристаллического диоксида циркония с добавкой 3 мол. % оксида иттрия. За счет каких приемов можно повысить характеристики спекания порошков?

19. Влияние добавки алюмоорганического соединения (алюмокс (АО) – алкоксиалюмооксан) на спекание и свойства керамики на основе ZrO_2 .

20. Специфика и условия превращения нанометаллополикарбосилов (n-MPCS) в керамику. Получение прекерамических полимеров.

2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

2.1. Синтез нанопорошков, основанный на пиролизе полупродуктов

Новый усовершенствованный способ изготовления нанопорошков предложен компанией Nanopowder Enterprises (США). Метод основан на пиролизе полупродуктов в ламинарном пламени низкого давления с последующей конденсацией паров. Одно из важных преимуществ процесса заключается в наличии большого количества экономически доступных полупродуктов для производства оксидных ультрадисперсных порошков либо уже газообразных, либо легко переводимых в пары при сжигании. Затем летучие продукты можно вводить в любых сочетаниях в общую струю для подачи в горелку и синтезировать нанопорошки любого состава. По мнению компании, можно надежно регулировать размер частиц в диапазоне 3 – 75 нм, изменяя температуру пламени, время выдержки, скорость подачи вещества в зону горения и давление в камере.

Синтезом в режиме горения получили нанокристаллические и гомогенные смеси порошков ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$) + YSZ (ZrO_2 , стабилизированный оксидом иттрия) при последующем восстановлении в H_2 при 800 °С.

В Лидском университете (Великобритания) исследовали особенности получения ультрадисперсных порошков ZrO_2 распылительным пиролизом двойных соединений. Конструкция распылительной форсунки позволила распылять порошки со средним диаметром < 5 мкм. Рассмотрены результаты распылительного пиролиза с использованием нитрата Zr в качестве прекурсора соли при получении порошка ZrO_2 в зависимости от скоростей нагрева и первоначальной концентрации раствора. При использовании растворов с молярностью, равной соответственно 0,05 М и 0,5 М, средний диаметр полученных частиц составлял 0,67 мкм и 0,77 мкм.

В Калифорнийском университета (США) разработали новый способ получения наноконпозиционного материала с нанокристаллическим (<100 нм) матричным размером зерен, представляющего собой тетрагональный поликристаллический ZrO_2 , стабилизированного и упрочненного

3 мол. % Y_2O_3 . Комбинирование очень быстрого спекания при скорости нагрева 500 °С/мин с 3-минутным спеканием в плазме искрового разряда при температуре <1100 °С при предварительном механическом помоле исходного нанопорошка $\gamma-Al_2O_3$ и последующим высоко-энергоёмким помолом в шаровой мельнице позволило получить полностью плотный нанокпозиционный материал с нанокристаллической матрицей из оксида алюминия. Размеры зерен матрицы и упрочняющей фазы составили соответственно 96 нм и 265 нм. У полученного материала трещиностойкость была почти в три раза выше, чем у чистого нанокристаллического оксида алюминия.

В Университете научных технологий (Китай) в автоклаве при 500 °С с использованием в качестве реагентов $TiCl_4$, NH_4Cl и металлического натрия получили нанокристаллы TiN размером 8 нм. Рентгеновская дифракция порошка показала, что полученный продукт обладал структурой $NaCl$ с величиной параметра решетки $a = 4,242 \text{ \AA}$, а просвечивающей электронной микроскопией установили, что размер полученных частиц составил 5 – 10 нм. В Институте научных промышленных исследований (Япония) толстые (10 – 100) мкм керамические покрытия, представляющие собой TaC , ZrO_2 и Ti_2AlN , получили на поверхностях металлов посредством реактивной плазмы с предварительным или без предварительного облучения, в качестве предварительной термообработки, электронным лучом мощностью 20 МэВт. Микротвердость указанных выше покрытий по Виккерсу составила 3000, 1300 и 3500 кг/мм², что позволило эту керамику использовать в качестве функционально-градиентных материалов. В Институте физики (Бразилия) исследовали особенности синтеза керамических соединений $MgTaO_6$ (MT) и $ZnTaO_6$ (ZT) из смешанных оксидов бинарных соединений. После 24 ч помола и 12 ч спекания при 1250 °С получили монофазные материалы (MT и ZT) со средним диаметром частиц 0,73 мкм и 0,83 мкм для MT и ZT соответственно. Методом объемной кристаллизации из алюмосиликатного расплава получили оптически чистые, не содержащие примесей, волокна муллита длиной до 80 нм и с поперечным сечением 80·70 нм². Оптическая микроскопия показала, что волокна состоят из мозаичных областей монокристаллов длиной ~ 5 нм. В Институте микроэлектроники (Китай) исследовали свойства порошка $(Ba,Sr)TiO_3$, полученного золь – гель способом из аморфного геля с последующим прокаливанием в микроволновой печи при частоте 2,45 ГГц. данная технология позволила снизить

температуру прокаливания керамического порошка с 1100 до 900 °С, при этом полученный порошок обладал лучшей спекаемостью. Плотную, без трещин керамику состава $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{TiO}_3$ с размером зерен <1 мкм получили 15-минутным микроволновым спеканием. Полученная керамика, по сравнению с обычной, имела низкие диэлектрические потери.

2.2. Синтез нанокерамики спеканием в плазме искрового разряда

Новые процессы спекания в плазме искрового разряда, активированной плазме и в импульсном электрическом токе были разработаны для быстрого уплотнения материалов на основе нанопорошков и для эффективного спекания труднспекаемых керамических материалов, наноструктурированных и металлокерамических композиционных материалов. В этой методике принято считать, что плазма генерируется среди порошкообразных частиц. При этом полученная плазма удаляет поверхностные оксиды и газообразные загрязнения из частиц порошка. Нагрев частиц порошка осуществляется за счет джоулевого тепла при высоком напряжении.

В университете Yamaguchi (Япония) исследовали особенности спекания порошка AlN (без добавок) в плазме искрового разряда при 1200 °С и низком давлении азота. Плотность полученной керамики составила 95 % от теоретической. Схема установки спекания представлена на рис. 1.

Исходный ультразернистый порошок AlN (0,3 г) помещали между двумя графитовыми пластинами (толщина каждой 0,05 мм) и в графитовой матрице подвергали давлению 99 МПа. Порошок в матрице и пуансоны помещали между металлическим электродами камеры, в которую после вакуумирования накачивали азот. Порошок в матрице нагревали импульсным электрическим током. При 200 и 900 °С проводили 5-минутную выдержку. При 200 °С она была необходима для удаления какого-либо газа, например, CO_2 , адсорбируемого поверхностью частиц образца, а выдержка при 900 °С была необходима для точного замера температуры. При 1200 °С образец выдерживали 500 мин. Расстояние между электродами равнялось суммарной толщине образца и длине пуансонов. При 1200 °С плотность спеченного образца AlN составила $3,1 \text{ г/см}^3$, что составляет 95 % от теоретической плотности. Содержание в нанокристаллическом AlN 1 масс. % кислорода может понизить теплопроводность этого материала более чем на 30 %. Поскольку микрокристаллический AlN в обыч-

ном состоянии очень гигроскопичен, то такой порошок с удельной поверхностью более $100 \text{ м}^2/\text{г}$ должен готовиться без выдержки в кислороде или воде, чтобы избежать загрязнений.

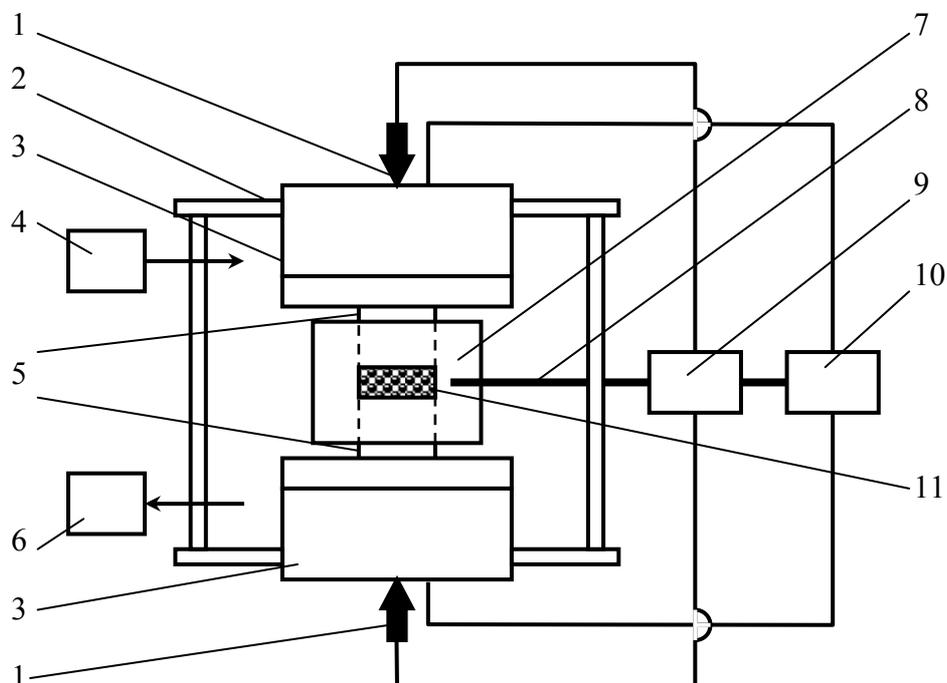


Рис. 1. Блок-схема установки для спекания в плазме искрового разряда: 1 – камера, 2 – электрод, 3 – давление, 4 – образец, 5 – графитовые пуансоны, 6 – термопара, 7 – графитовая матрица формы, 8 – контроль и управление плазмы искрового разряда, 9 – импульсный источник постоянного тока, 10 – подача азота, 11 – вакуум-насос

Термодинамическое поведение частиц SiC с нанесенными на них методом электролиза наноразмерных частиц меди при обычном нагреве и при спекании в плазме искрового разряда было подвергнуто исследованиям. После обычной термообработки свойства частиц с нанесенным на них покрытием исследовали дифференциальной сканирующей калориметрией, термогравиметрией и квадрупольной масс-спектрометрией, а физические и химические изменения, происходящие с материалом в процессе спекания в плазме искрового разряда, исследовали рентгеновской дифракцией и сканирующей электронной микроскопией.

Разложение CuO происходило при 850 и 500 °С соответственно при обычном нагреве и в плазме искрового разряда. Величина оптимальной

температуры спекания композиционного материала Cu/SiC при спекании в плазме искрового разряда составила ~ 730 °С.

В последние годы несколько типов процессов термического распыления были успешно разработаны, включая распыление в пламени горения, плазменное распыление при низком давлении, высокоскоростное распыление в пламени кислорода и распыление в электрической дуге. Также используются и нетрадиционные технологии термического распыления, такие как плазмой, холодное распыление, распыление, активизированное радиочастотной плазмой. Эти термические процессы распыления предлагают более высокие скорости осаждения по сравнению с физическим осаждением из паровой фазы, более широкий состав покрытий и возможность формирования слоистых и градиентных покрытий. Однако они имеют следующие недостатки, такие как увеличенное количество остаточных напряжений, слоистость микроструктуры (известная как сплаты), в связи с чем предполагается нанесение только однослойного покрытия. Для повышения качества микроструктурного контроля плазмонапыленных слоев был разработан способ испарения пламени плазмы. Благодаря эффекту разряда в кластерах получили новый высокоскоростной способ эпитаксиального роста толщиной в несколько микрон при осаждении $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Другим достоинством способа является контролирование наноструктуры путем подавления квазиламинированной структуры, состоящей из слоистых сплатов с ультрамикроструктурой, образующейся при быстром охлаждении.

2.3. Синтез керамических наночастиц в реакторе с аэрозольным пламенем

Технология получения керамических наночастиц в реакторе с аэрозольным пламенем в настоящее время широко используется для производства наноструктурированных пигментов, пенокремнезема и сажи. Она оказалась лучшим способом для изготовления целого спектра оксидных наночастиц. Рассмотрены результаты использования реактора с аэрозольным пламенем для получения наночастиц SiO_2 и TiO_2 при различных конструкциях горелок и разных скоростях подачи прекурсоров (5 г/ч и 25 г/ч) и потока кислорода, контролирующей степень и полноту смешения газа в процессе образования наночастиц. По результатам испытаний разработали

диаграмму получения оптимальных размеров наночастиц в аэрозольном пламени реактора (рис. 2).

В Институте высокотемпературных исследований материалов (Япония) исследовали характеристики покрытий из нанопорошков Al_2O_3 на подложке из ниобия или молибдена с использованием гибридной плазмы при одновременном применении постоянного электрического поля и радиочастотной индукции (рис. 3, 4).

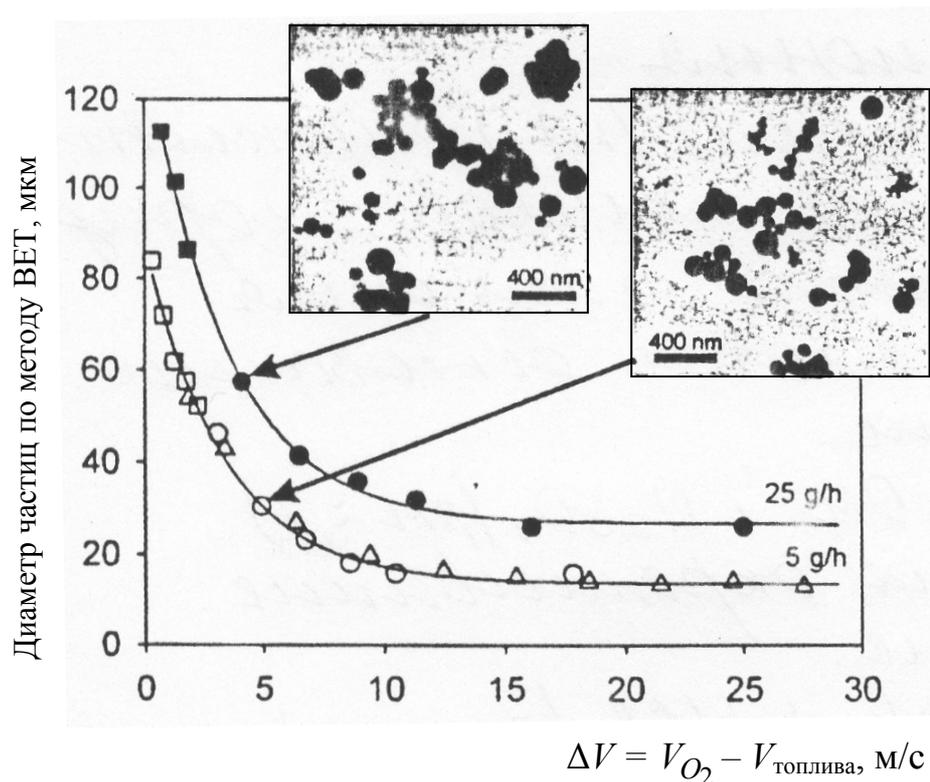


Рис. 2. Зависимость эквивалентного диаметра частиц от скорости потока (при 5 г/ч и 25 г/ч)

Установка (см. рис. 3) включает два уровня плазмы: верхняя плазма постоянного тока, образующаяся за счет дуги постоянного тока (DC-плазма) и центральная радиочастотная плазма (RF-плазма) (4 МГц, 200 Вт). Образование двух видов плазмы происходит в потоке Ar, подаваемом со скоростью $3 \cdot 10^{-4}$ м³/с, и смеси Ar+H₂, подаваемой со скоростью $1,4 \cdot 10^{-4}$ м³/с. Образующаяся гибридная плазма обладает рядом достоинств. Стабильность RF-плазмы повышается за счет непрерывно подаваемой DC-плазмы, что позволяет контролировать скорость подаваемых в плазму частиц. Одновременно повышенные температуры вокруг центра RF-плазмы снижаются, что делает распределение температур более одно-

родным. Для образования устойчивой плазмы в рабочую предварительно вакуумированную камеру подают смесь газов Ar и H₂. Наиболее качественная поверхность при напылении нанопорошка Al₂O₃ на подложку (рис. 4) получена в районе В- зоны плазмы (по сравнению с А-зоной). Напыление производили двумя видами порошка Al₂O₃, отличающимися диаметром частиц (2,8 мкм и 24 мкм). На рис. 5 приведено распределение частиц порошка Al₂O₃.

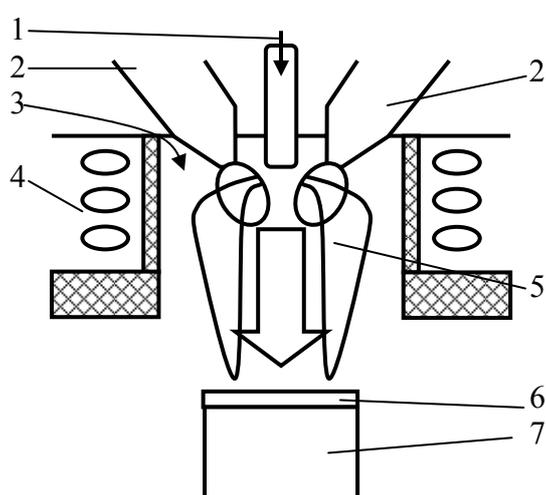


Рис. 3. Схема установки с использованием гибридной плазмы: 1 – блок подачи порошка; 2 – электроды для создания электродуги постоянного тока; 3 – блок подачи Ar и смеси Ar+H₂; 4 – радиочастотный нагрев; 5 – пламя; 6 – подложка; 7 – подставка огнеупорная

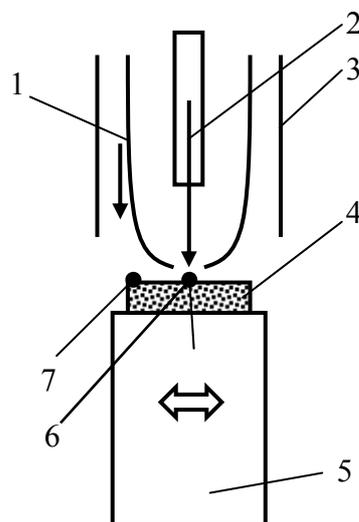


Рис. 4. Схема пламени и подложки: 1 – плазма; 2 – блок подачи порошка Al₂O₃; 3 – огнеупор; 4 – подложка; 5 – подставка огнеупорная; 6 – А-зона; 7 – В-зона

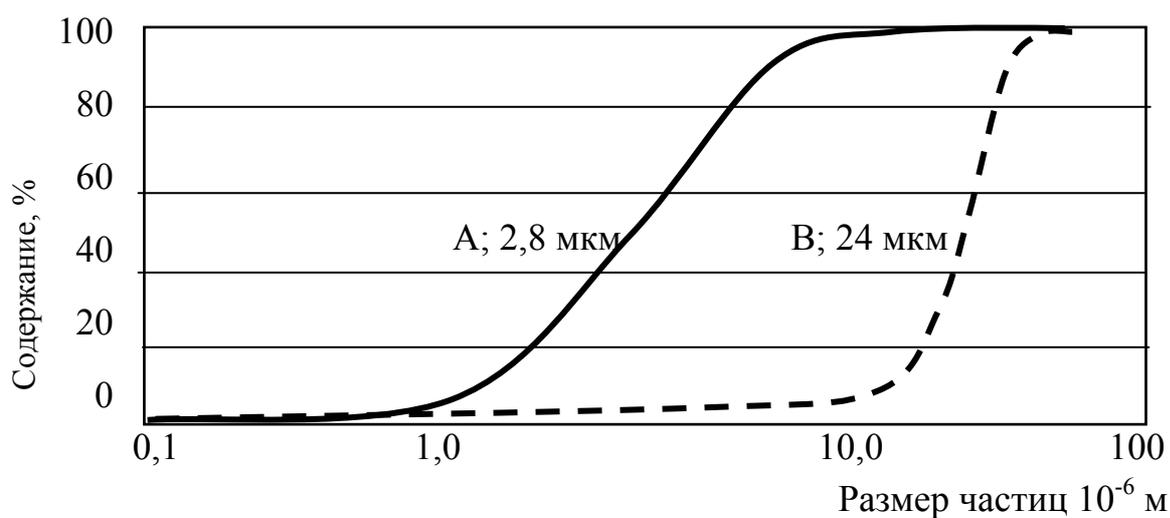


Рис. 5. Распределение частиц порошков Al₂O₃ по размерам

На рис. 6. приведены результаты рентгеновской дифракции А-зоны и В-зоны при использовании частиц порошка Al_2O_3 , соответственно с размерами 2,8 мкм и 24 мкм.

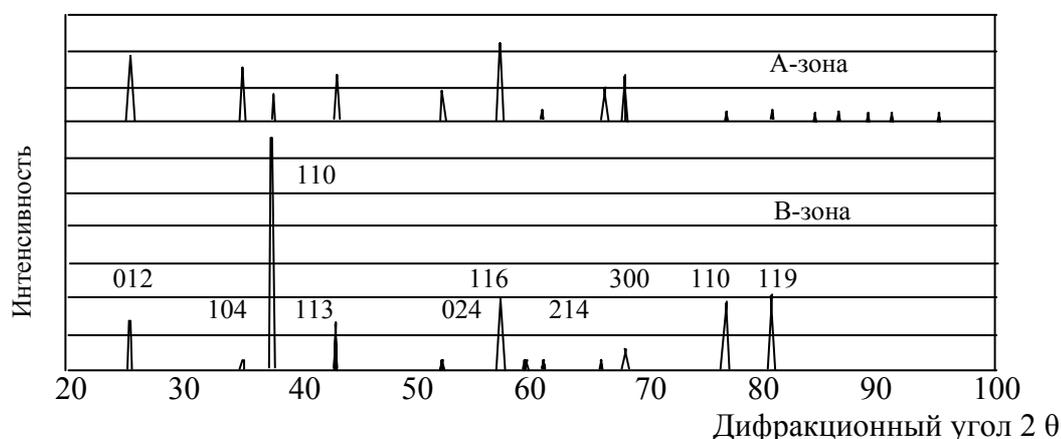


Рис. 6. Результаты рентгеновской дифракции при использовании порошков со средним размером 2,8 мкм

2.4. Синтез наноразмерных порошков ZrO_2 сверхкритической сушкой жидкого геля

В Институте тяжелого машиностроения (Тайвань) исследовали свойства наноразмерных порошков ZrO_2 , полученных сверхкритической сушкой жидкого геля и, в частности, влияние исходного рН гидрогеля, химического состава, фазового состава, морфологии и распределения частиц по размерам на свойства наноразмерных порошков ZrO_2 . Исследование спекаемости показало, что сверхкритическая сушка геля позволила эффективно снизить агломерацию порошков в процессе сушки геля, при этом морфология наноразмерных порошков сохраняла текстуру исходного геля.

Полученные порошки обладали высокой чистотой, малым размером частиц (5 – 20 нм), повышенной монодисперсностью и высокой удельной поверхностью, способствующей высокой спекаемости (рис. 7). Прокаленные нанопорошки компактировали без предварительной термообработки, в результате чего уплотнение полуфабриката проходило в короткое время при температурах намного ниже, чем требуется для спекания обычных порошков.

Монофазный нанокристаллический порошок шпинели $CoAl_2O_3$ с высокой удельной поверхностью непосредственно получали низкотемпературным автогорением геля с использованием лимонной кислоты в качестве

восстановителя/топлива, а нитраты металлов в качестве окислителей. Молярное отношение топливо/нитраты в окислительно-восстановительной смеси и последующее прокаливание при выжигании порошка оказывали значительное влияние на характеристики синтезированных кристаллитов CoAl_2O_4 . Контролированием отношения CA/NO_3 и температуры прокаливания получили однородные порошки кристаллитов с размером частиц 9 – 100 нм.

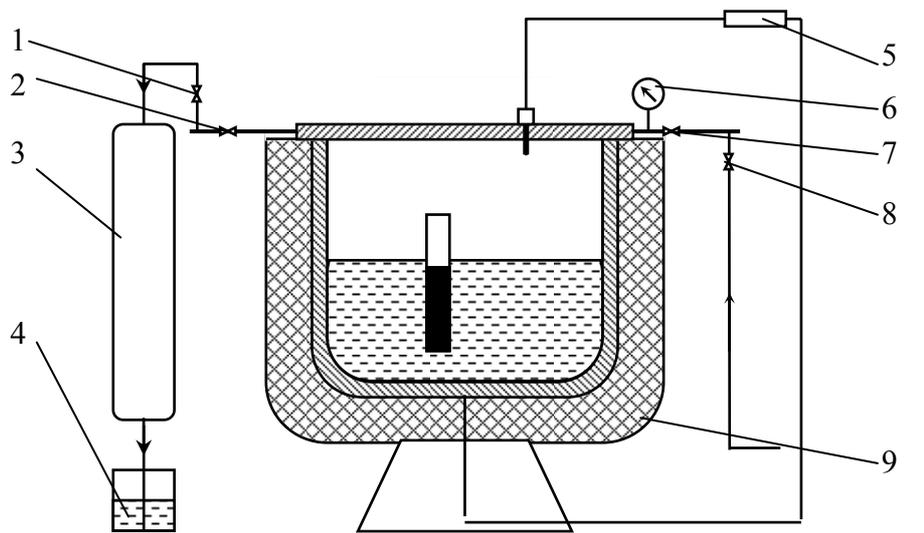


Рис. 7. Схема установки для получения наночастиц сверхкритической сушкой жидкого геля: 1, 2, 7, 8 – клапаны; 3 – холодильник воздушный; 4 – емкость с отработанным спиртом; 5 – система контроля температуры; 6 – счетчик давления; 9 – автоклав высокого давления

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод синтеза нанопорошков в ламинарном пламени низкого давления? Как осуществляется регулирование размеров частиц и состава нанопорошков при их синтезе в ламинарном пламени низкого давления?
2. Из каких нанокристаллических порошков получили керметы и трехслойные покрытия?
3. Синтез ультрадисперсных порошков ZrO_2 распылительным пиролизом двойных соединений, средний диаметр частиц порошков, прекурсора соли при получении порошка ZrO_2 .
4. Особенности и технологические приемы нового способа получения нанокomпозиционного поликристаллического ZrO_2 , стабилизированного и упрочненного 3 мол. % Y_2O_3 .
5. Автоклавный метод синтеза нанокристаллов TiN размером 8 нм.

6. Метод получения на поверхностях металлов керамических покрытий толщиной 10 – 100 мкм при использовании TaC, ZrO₂ и Ti₂AlN. Свойства покрытий.

7. Особенности синтеза керамических соединений MgTaO₆(MT) и ZnTaO₆(ZT). Свойства материалов.

8. Что позволяет получать объемная кристаллизация алюмо-силикатного расплава?

9. Каким методом получают плотную без трещин керамику состава (Ba_{0,8}Sr_{0,2})TiO₃ с размером зерен <1 мкм?

10. Для каких целей были разработаны процессы спекания в плазме искрового разряда, активированной плазме и в импульсном электрическом токе?

11. Особенности спекания порошка AlN (без добавок) в плазме искрового разряда. Схема установки.

12. Влияние кислорода в нанокристаллическом AlN на свойства наноматериала.

13. Термодинамическое поведение частиц SiC с нанесенными на них методом электролиза наноразмерных частиц меди при обычном нагреве и при спекании в плазме искрового разряда. Оптимальная температура спекания композиционного материала Cu/SiC.

14. Преимущества и недостатки технологий распыления плазмой, холодного распыления; распыления, активированного радиочастотной плазмой, по сравнению с традиционными технологиями термического распыления.

15. Технология получения керамических наночастиц в реакторе с аэрозольным пламенем. Схема установки, условия синтеза.

16. Диаграмма получения оптимальных размеров наночастиц SiO₂ и TiO₂ в аэрозольном пламени реактора.

17. Схема установки с использованием гибридной плазмы. Виды плазмы, газовая среда, условия стабильности плазмы.

18. Схема пламени и подложки в установке с использованием гибридной плазмы. Области наиболее высококачественного покрытия. Диаграмма распределения частиц порошка Al₂O₃.

19. Свойства наноразмерных порошков ZrO₂, полученных сверхкритической сушкой жидкого геля.

20. Схема установки для получения наночастиц сверхкритической сушкой жидкого геля.

21. Условия синтеза монофазного нанокристаллического порошка шпинели CoAl₂O₃ с высокой удельной поверхностью низкотемпературным автогорением геля.

3. АНАЛИЗ СВОЙСТВ НАНОКЕРАМИКИ

3.1. Анализ стабильности наноструктурированных материалов

Детальный анализ различных аспектов стабильности наноструктурированных материалов, таких как термическая и химическая стабильность, поведение этих материалов при деформации и радиации, был проведен в контексте изменения микроструктуры и свойств наноструктурированных материалов – рассмотрено влияние роста зерен, фазовых переходов (включая синодальное разложение), процессов диффузионной гомогенизации, релаксации остаточных напряжений, поведение границ зерен и сегрегации в местах стыка трех зерен. Особое внимание уделено возможности получения наноструктурированных материалов с ультрадисперсными размерами зерен. Рассмотрено поведение таких материалов в процессе отжига для разработки наноструктур с высокой термической стабильностью. Дано объяснение некоторым не решенным в настоящее время проблемам.

Наноразмерные чистые порошки BaTiO_3 синтезировали модифицированным фенолезным способом. Комплекс BaTiO_3 -фенолаза, $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ получали из TiCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ и BaCO_3 сушкой вымораживанием и 3-часовым прокаливанием при 600 и 1300 °С. С увеличением температуры происходило модификационное превращение псевдокубической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу. Величина тетрагональности возрастала с увеличением температуры прокаливания и увеличением размера кристаллитов соответственно. Повышение температуры способствовало росту частиц и образованию больших и прочных агломератов. Размер кристаллитов тетрагональной фазы возрастал от <60 нм при 600 – 800 °С до 1237 нм при 1300 °С.

Нанокпозиционные керамические покрытия на основе $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiC})$ получали напылением плазмой при низком давлении на подложки из нержавеющей стали с нанесенным на нее покрытием CoNiCrAlY . Исходный нанокпозиционный порошок синтезировали золь-гель способом и обычной сушкой вымораживанием. Параллельно использовали покрытие из промышленного порошка для изучения влияния трансформационных превращений и микроструктуры. Одновременно исследовали влияние на мик-

ростструктуру получаемых нанокomпозиционных покрытий различной морфологии порошков и распределения зерен по размерам полученных при синтезе порошков по различным технологиям. Фазовый анализ исходных порошков и полученных напылением покрытий, проведенных рентгеновской дифракцией и ядерно-магнитным резонансом, показали, что наноразмерные частицы SiC сохранялись в нанокomпозиционных покрытиях, а в процессе плазменного напыления происходило превращение α -Al₂O₃ в метастабильные g- и d-формы оксида алюминия. Различная микроструктура нанокomпозиционных покрытий была обусловлена различным влиянием морфологии частиц и их распределением по размерам при плавлении в плазме.

Нанокристаллические порошки тетрагональных поликристаллов ZrO₂, стабилизированных Y₂O₃ (Y-TZP), с нанесенным на них силикатным стеклом подвергали холодному изостатическому прессованию и спекали почти до полной плотности (98 – 99 %). Использовали два стекла различного состава : 93 SiO₂-1 Na₂O-6 SrO (мол. %) (SNS-стекло) и 58 SiO₂-29 Al₂O₃-13 SrO (SAS-стекло). Образцы получали одноосным прессованием при сжатии чистого (свободного от стекла) образца Y-TZP со скоростью деформации $2 \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$ при 60 МПа и при 1300 °С. Скорость деформации, измеренная в образцах, содержащих SAS-стекла, получили при температуре на 100 °С ниже по сравнению с исходными скоростями деформации в образцах, содержащих SNS-стекла. Микроструктура деформированных образцов была сходна с микроструктурой образцов до деформирования. В образцах, содержащих SAS-стекла, обнаружили доказательство скольжения границ зерен относительно друг друга.

При коллоидном (т.е. золь-гель) синтезе наноразмерного α -Al₂O₃ исследовали критическую роль pH. Результаты, основанные на рентгеновской дифракции, показали, что трансформация α -Al₂O₃ из гелей, полученных при pH ≥ 7 , происходит через образование бемита (гель \rightarrow AlOOH \rightarrow гель \rightarrow Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃). С другой стороны, превращение α – Al₂O₃ при низком pH (< pH = 6) происходило следующим образом: гель \rightarrow γ -Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что размер частиц α -Al₂O₃ снижался от ~750 нм до ~70 нм при уменьшении pH от 12 до 2,5 соответственно. Оксид Al с большой (~130 м²/г) удельной поверхностью получили, когда его синтезировали при низком (2,5) значении pH. Плотность полученного при pH = 2,5 порошка α -Al₂O₃ составила 3,92 г/см³ после спекания при 1450 °С, что обусловлено мелким размером частиц.

При синтезе гидроксипатита (НА), полученного химическим осаждением из водных растворов CaCl₂ и кислого фосфата аммония, определяли влияние температуры, времени созревания и прокаливания на кристал-

личность и морфологию наночастиц. Кристалличность и размер кристаллитов возрастали с увеличением температуры синтеза и времени созревания. Рентгеновская дифракция и просвечивающая электронная микроскопия показали, что изменение морфологии наночастиц НА связана с их кристалличностью. Высокая кристалличность НА приводила к правильной форме и ровной поверхности наночастиц. Кристалличность порошка НА значительно возросла после 6 ч прокаливания при 650 °С, но изменение размера кристаллитов после прокаливания зависело от кристалличности и размера кристаллитов «свежеполученных» наночастиц НА.

3.2. Влияние фактора дисперсности на морфологию наночастиц

На основе порошков бокситов, содержащих высокодисперсные алюмооксидные компоненты, исследовали влияние фактора дисперсности алюмооксидных фаз на формирование неизометричных зерен корунда в керамике. Получили корундовую керамику, построенную из неупорядоченно ориентированных зерен корунда округло-пластинчатой и вытянутой формы. Формированию такой формы зерен способствовала комплексная добавка, снижающая температуру образования жидкой фазы до 850 °С. Неизометричность формы зерен корундовой фазы закладывалась на стадиях предварительного обжига смесей добавок с порошками бокситов и зависела от степени дисперсности от единиц микрометра до агломератов размером 50 – 70 мкм. В случае исходной дисперсности порошка бокситов 1 – 5 мкм микроструктура обожженной керамики была представлена в основном округло-пластинчатыми зернами. Неизометричная форма корундовых зерен способствовала повышению трещиностойкости корундового материала на основе бокситов, которая достигала величины 6,5 – 7 МПа·м^{0,5} на образцах с нулевой открытой пористостью.

Карботермической переработкой алюмооксидного сырья получили высокодисперсные абразивные порошки. Обжиг смесей боксит – углерод в вакууме при 1100 – 1200 °С приводил к восстановлению оксидов титана и кремния. Образующийся при этом монооксид кремния удалялся из системы, а TiO₂ при достаточном количестве углерода превращался в карбид титана с размером частиц меньше микрометра. Указанная температура была достаточна для перевода алюмооксидных соединений в α-Al₂O₃, размер частиц которых также не превышал 1 – 2 мкм.

Далее исследовали влияние способа получения порошков на характер химических взаимодействий в системе Al₂O₃-ZrO₂-SiC. В работе рас-

смотрено влияние методов получения оксидных порошков шихты: соосаждения, термолиза гидроксидов, способа смешивания SiC с оксидными компонентами – на процессы фазовых превращений при термообработке и механические свойства композиционных материалов в вышеуказанной системе. Для получения высокоактивных, высокодисперсных порошков Al_2O_3 и ZrO_2 использовали метод соосаждения гидроксидов алюминия, циркония и иттрия измельченного до 1 – 0,5 мкм SiC с последующей сушкой осадка и/или вымораживанием. Обжиг шихтовых смесей проводили двумя способами: в вакууме и при атмосферном давлении в среде CO. В обоих случаях температура обжига варьировалась в пределах 1625 – 1825 К. Рентгенофазовый анализ образцов, синтезированных из шихты, полученной сушкой вымораживанием, показал, что в результате происходит более полное протекание химических процессов, приводящих к образованию силлиманита и муллита. Кроме того, реакция между Al_2O_3 и SiC, приводящая к образованию газообразных продуктов, в образцах, полученных из криохимических порошков, начиналась при 1350 – 1400 °С, что на 100 °С ниже теоретически рассчитанной. Полученные образцы показали более высокие механические характеристики (прочность при трехточечном изгибе 240 МПа).

Для исследования свойств плотного нанокристаллического SeO_2 , обладающего высокой гомогенностью, исходный материал синтезировали методом прямого гомогенного осаждения с использованием гексаметилентетрамина. Использовали два альтернативных способа уплотнения используемых полуфабрикатов: центрифугированное литье электростатически стабилизированного коллоидного раствора и холодное изостатическое прессование сухого порошка SeO_2 . Полученный полуфабрикат спекали при 700 – 1000 °С. После спекания активность обоих нанокристаллических материалов по сравнению с микроскопическим SeO_2 значительно возросла. Полуфабрикаты, полученные коллоидным способом, показали наибольшую активность при спекании, обусловленную необычной структурой пор. Сочетание добавки иттрия и коллоидного способа позволили синтезировать спеканием без давления плотную нанокристаллическую керамику SeO_2 .

Наноконпозиционные материалы TiN – Al_2O_3 с различным содержанием TiN получали горячим прессованием наноразмерного порошка TiN – Al_2O_3 , который синтезировали азотированием нанопорошка TiO_2 – AlO_3 . Смеси TiO_2 – AlO_3 получали методом гетерогенного осаждения. Исследование влияния наночастиц TiN на механические свойства и электропро-

водность наноконпозиционных материалов TiN – Al₂O₃ показало, что введение 20 об. % TiN приводило к увеличению прочности на изгиб горячепрессованного Al₂O₃ с 370 МПа до 725 МПа и трещиностойкости с 3,4 МПа·м^{0,5} до 5,27 МПа · м^{0,5} соответственно. Электросопротивление наноконпозиционных материалов снижалось при увеличении количества вводимого TiN и достигало минимального значения, равного 5,5·10⁻³ Вт·см при содержании в материале TiN в количестве 25 об. %.

Наноконпозиционный материал SiC/ZrO₂ модифицировали 3 мол. % Y₂O₃ и провели исследования механических свойств и микроструктуры. Тетрагональный поликристаллический ZrO₂, модифицированный 3 мол. % Y₂O₃ (3Y – TZP), является трансформационно-упрочненным материалом с прекрасными механическими свойствами при обычных температурах. Однако с повышением температуры свойства 3Y – TZP резко снижаются. Повышения механических свойств достигли путем синтеза горячим прессованием наноконпозиционных материалов 3Y – TZP/SiC с последующим исследованием влияния частиц SiC на микроструктуру и на модификационный переход тетрагонального ZrO₂ в моноклинную форму. Использование наноконпозиционных материалов позволило повысить трещиностойкость без снижения прочности.

Нанокристаллические частицы Bi₄Ti₃O₁₂ синтезировали 4 – 12 ч гидротермальной обработкой при 180 – 230 °С из Bi(NO)₃·5H₂O, TiCl₄ и раствора NaOH. Исследовали влияние условий синтеза на кристаллическую структуру и морфологию наночастиц. Рентгеновской дифракцией установили, что в результате синтеза получили структуру, характерную для слоистого перовскита. Просвечивающей электронной микроскопией установили, что наночастицы Bi₄Ti₃O₁₂ обладали пластинчатой формой с размером частиц ~100 нм.

Наноразмерные порошки BaTiO₃ получили введением поверхностно-активных веществ в прекурсоры продукта ацелирования титанила в сильно щелочном растворе (pH > 13). ИКС с фурье-преобразованием и другими методами исследований изучили влияние поверхностно-активных веществ на морфологию получаемых нанопорошков и их спекаемости. Введение анионных ПАВ в целом способствовало образованию мицелл, контролирующей нуклеацию и рост кристаллов порошка титаната Ba. Образование таких мицелл приводило к получению наночастиц (30 – 90 нм) и высокой удельной поверхности порошков титаната Ba (60,5 м²/г). Полученные наноразмерные частицы порошка спекались при 1100 – 1200 °С.

3.3. Анализ свойств нанокерамики, полученной плазменным напылением

При плазменном напылении наноструктурированных порошков и покрытий ZrO_2 исследовали характер плавления, наличие кристаллических фаз и особенности микроструктуры наноразмерных порошков и покрытий ZrO_2 . Фазовый анализ с использованием рентгеновской дифракции показал, что моноклинная фаза ZrO_2 в исходных порошках превращалась после плазменного напыления в тетрагональную фазу. Напыленные покрытия обладали слоистой структурой с толщиной одного слоя $\sim 0,5 - 5$ нм, что является характерным для плазменного напыления наноструктурированного покрытия ZrO_2 . Внутри слоев располагались столбчатые зерна, средний размер которых в напыленном покрытии ZrO_2 составил ~ 80 нм.

Серии твердых растворов состава $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Ti_{1-x}Nd_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,1$) синтезировали при температуре < 1000 °С. Просвечивающей электронной микроскопией установили, что полученный продукт имел однородную форму с практически сферическими частицами при их среднем размере 70 нм. После исследования полученной керамики установили наличие в чистой фазе $BaTiO_3$ примеси Nd, при этом диэлектрическая проницаемость материала возрастала при обычной температуре в 30 раз, при температуре спекания нанопрошка – в 1150 °С. На рис. 8 приведена микрофотография порошка $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Ti_{0,99}Nd_{0,01}O_3$, на рис. 9 показана зависимость между диэлектрической проницаемостью (ϵ) и величиной (x). Данные о влиянии температуры спекания на диэлектрическую проницаемость сведены в табл. 1.

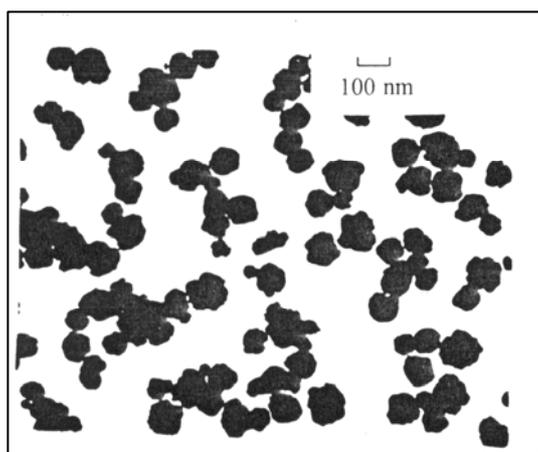


Рис. 8. Микрофотография порошка $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Ti_{0,99}Nd_{0,01}O_3$

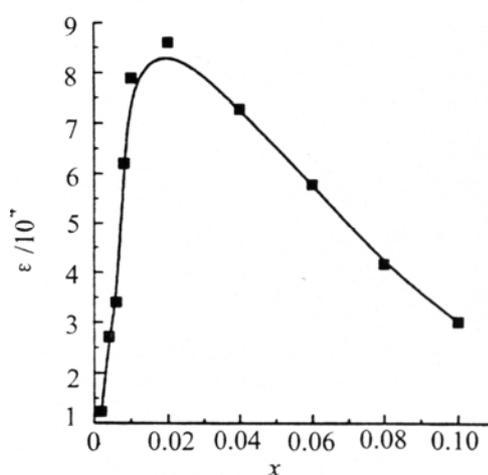


Рис. 9. Зависимость диэлектрической проницаемости от величины x

Таблица 1

Влияние температуры спекания на диэлектрические свойства
нанокерамики $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Ti_{0,99}Nd_{0,01}O_3$

Температура спекания, °С	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Температура спекания, °С	Диэлектрическая проницаемость, ϵ
950	3200	1150	86700
1000	8720	1200	53160
1050	18100	1250	31430
1100	27600	1300	22620

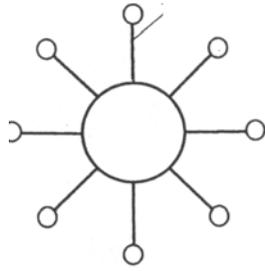
Механизм влияния на водные суспензии нанокерамических материалов натриевой карбоксиметилцеллюлозы (СМС), используемой в качестве дисперганта, исследовали измерением ζ -потенциала и седиментационными испытаниями. Достаточное введение СМС в нанокерамическое покрытие способствовало увеличению дисперсности и стабильности по сравнению с покрытием без СМС. Стабильное диспергирование нанокерамического покрытия с повышенными характеристиками получили при введении 0,1 % СМС в раствор с величиной $pH = 7 - 8$. В табл. 2 и на рис. 10, 11, 12 приведены сведения об объемном проценте стабилизированной фракции каждого покрытия в различное время, диаграмма потенциала электростатической стабилизации, схема адсорбции полиэлектролита на частицах в покрытии с СМС, зависимость ζ -потенциала от pH и морфология покрытий до и после диспергации.

Таблица 2

Зависимость объема стабилизированной фракции от количества
СМС и времени стабилизации

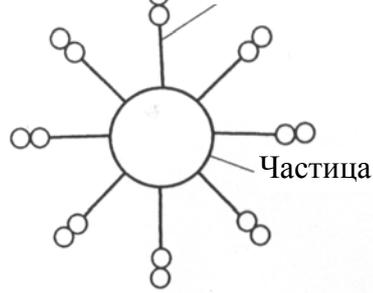
Номер образца	СМС, об. %	Объем стабилизированной фракции, %		
		24 ч	48 ч	72 ч
1	0,05	91,8	88,8	85,7
2	0,10	92,0	90,0	88,0
3	0,15	91,8	89,8	85,7
4	0,20	91,8	89,8	83,7
5	0,25	81,6	72,5	66,3
6	0,00	84,0	80,0	70,0

Гидрофильный полиэлектролит



а)

Гидрофобный полиэлектролит



б)

Рис. 10. Адсорбция полиэлектролита на частицах покрытия с СМС: а – насыщенная, б – сверхнасыщенная

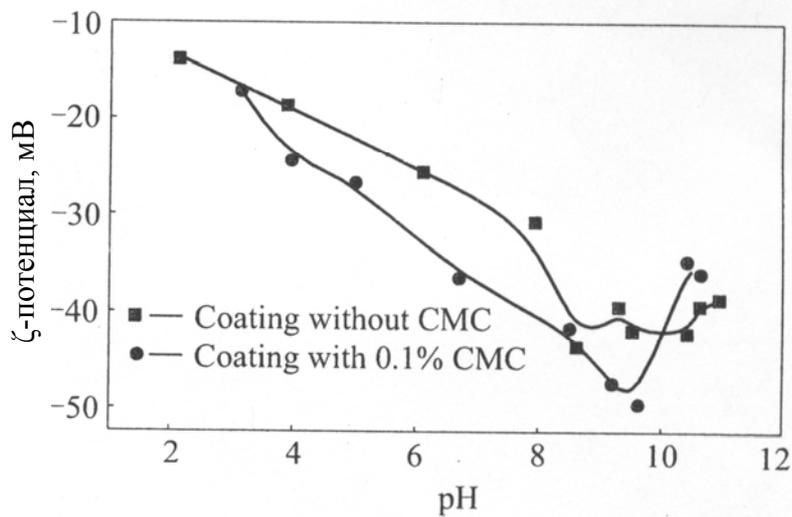
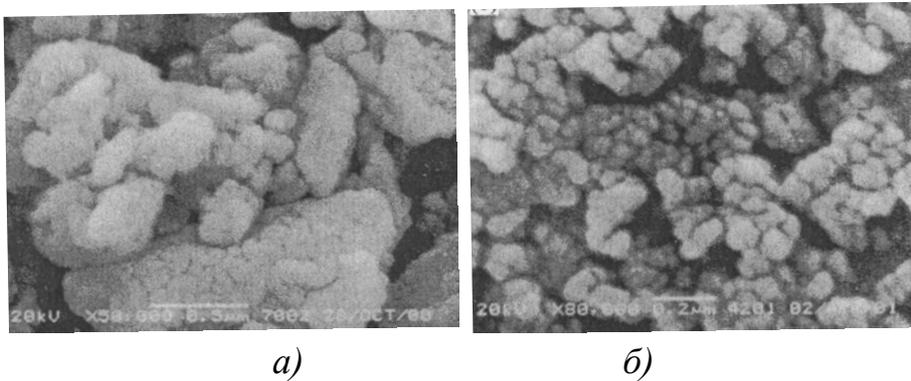


Рис. 11. Зависимость ζ-потенциала от величины pH и морфология покрытий до и после диспергации



а)

б)

Рис. 12. Морфология покрытия: а – до диспергации (без СМС); б – после диспергации (с 0,10 % СМС)

В центре исследований наноматериалов университета Rutgers (США) исследовали образование метастабильной фазы в композиционных материалах, $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$, полученных плазменным напылением. Быстро затвердевшие частицы порошка получали плавлением мелкозернистых агрегатов в пламени плазмы с высокой энтальпией, с последующим их быстрым охлаждением в холодной воде или на медной холодной пластине. В зависимости от состава и скорости охлаждения в полученных порошках и осажденных каплях обнаружили наличие различных метастабильных фаз. Материалы с повышенным содержанием ZrO_2 способствовали получению непрерывной фазы твердых растворов, тогда как из материалов эвтектического состава получили нановолокнистую структуру. При высоких скоростях охлаждения из материалов, обогащенных ZrO_2 , получили нанокпозиционную структуру ($t-ZrO_2 + \alpha-Al_2O_3$), тогда как в традиционных случаях такая структура развивалась только после отжига полученных предварительным охлаждением метастабильной фазы. На рис. 13, показана микроструктура порошка YZ-20A после охлаждения и после отжига при 1400 °С.

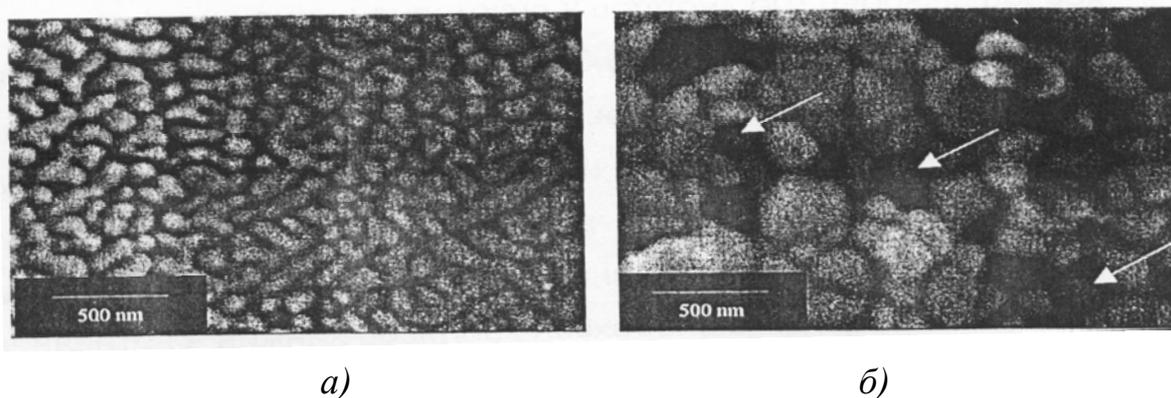


Рис. 13. Микроструктура порошка YZ-20A: а) – после охлаждения в воде (сегрегированная ячеистая структура), б – после 1 ч отжига при 1400 °С (грубая дуплексная структура, стрелки показывают диспергированную фазу $\alpha-Al_2O_3$)

На рис. 14 представлена эвтектика порошка YZ-57A с волокнами ZrO_2 (~40 нм) в матрице, обогащенной Al_2O_3 и после 1 ч отжига при 1400 °С (видна крупная дуплексная структура).

Нанокпозиционные материалы Si_3N_4/SiC , успешно синтезированные новой технологией, включающей азотирование исходного порошка SiC с последующим его спеканием в присутствии соответствующих спе-

кающихся добавок, исследовали на изменение структуры и термомеханических свойств. В зависимости от вида добавок микроструктура окончательного композиционного материала изменялась от продолговатых матричных зерен Si_3N_4 с наночастицами SiC , диспергированных в матричных зернах Si_3N_4 , до микроструктуры наноразмерных композиционных материалов, состоящих из равноосных зерен SiC и Si_3N_4 .

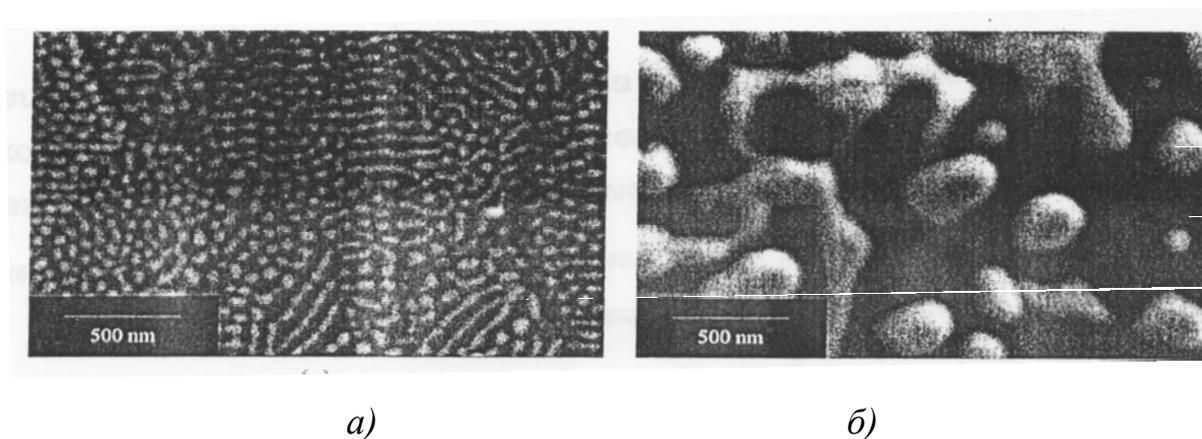


Рис. 14. Эвтектика порошка YZ-57A с волокнами ZrO_2 (~40 нм):
 а – в матрице, обогащенной Al_2O_3 ; б – после 1 ч отжига при $1400\text{ }^\circ\text{C}$

Полученные термомеханические свойства обусловлены особенностями микроструктуры и состава вторичной фазы при последующей их кристаллизации.

Проведено исследование свойств наноразмерных порошков тетрагонального поликристаллического порошка ZrO_2 , полученного соосаждением в сильнощелочной среде. Полиэлектролитные диспергаторы NH_4PAA синтезировали при тщательном контроле параметров реакции. Исследование изотермической адсорбции наноразмерных суспензий показало, что оптимальное содержание диспергатора при $\text{pH} = 9 - 10$ составило 1 %. Величина ζ -потенциала поверхности наноразмерного порошка тетрагональных поликристаллов ZrO_2 определялась количеством адсорбированного полиэлектролитного диспергатора. По мере введения диспергатора величина ζ -потенциала порошка снижалась с 8,1 до 4,7. На рис. 15 приведена рентгенограмма наноразмерного тетрагонального порошка ZrO_2 , на рис. 16 – зависимость ζ -потенциала от pH . На рис. 17 представлена изотерма адсорбции полиэлектролитного дисперганта.

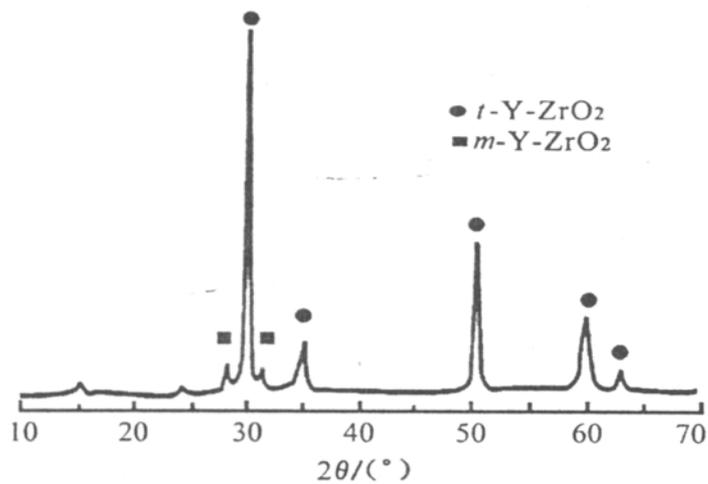


Рис. 15. Рентгенограмма нанометрического порошка тетрагонального ZrO_2

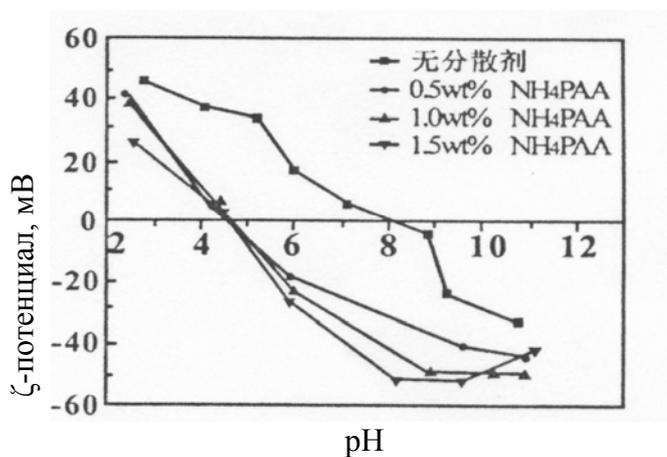


Рис. 16. Зависимость ζ -потенциала нанометрического порошка ZrO_2 от величины pH

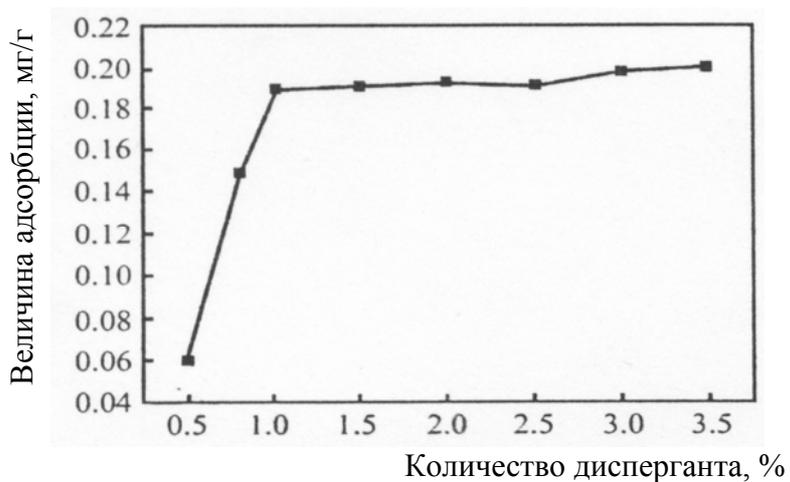


Рис. 17. Изотермическая адсорбция полиэлектролитного дисперганта

Исследовали свойства образцов BaTiO_3 с изменяющейся микроструктурой и с удельной поверхностью $6,5 - 18,5 \text{ м}^2/\text{г}$, полученных термическим разложением титанилоксалата Ва с использованием метода контролируемой температуры реакции образца. Микроструктура образцов была представлена наноразмерными кристаллитами с кубической структурой. Использование восстановительной среды способствовало уменьшению размеров когерентно-дифракционных доменов. Величину наноразмерных кристаллитов и деформацию компактов порошка BaTiO_3 определяли в различных кристаллографических направлениях с использованием методики Warren-Averbach. Размер нанокристаллитов оказался изотропным, в то время как деформация имела явно анизотропный характер поведения.

Принимая во внимание теоретическое положение, что трещиностойкость керамики может быть повышена за счет уменьшения размера зерен Al_2O_3 , для получения наноструктурированной керамики Al_2O_3 методом химического осаждения из металлоорганической газовой фазы с введением $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ синтезировали наноразмерные частицы оксида алюминия размером 5,6; 11,2; 22,4 нм и использовали их в качестве исходных материалов. Размер зерен в наноструктурированной керамике контролировали температурой спекания и временем выдержки при конечной температуре. После 2 ч спекания при 1223 К происходило резкое модификационное превращение оксида алюминия. По сравнению с фазовым превращением объемного материала температура перехода при использовании наноразмерных частиц Al_2O_3 была понижена на 250 К. С увеличением температуры спекания размер зерен наноструктурированной керамики Al_2O_3 возрастал. При температуре спекания 1173 К рост зерен происходил по истечении определенного инкубационного периода, время которого возрастало по мере снижения размера частиц. После инкубационного периода скорость роста постепенно возрастала и при температуре 1273 °С рост зерен происходил без какого-либо инкубационного времени выдержки.

Контрольные вопросы

1. Аспекты стабильности наноструктурированных материалов, рассмотрение их взаимосвязи.
2. Синтез наноразмерных чистых порошков BaTiO_3 : исходные ингредиенты, технологические режимы, фазовые изменения.
3. Керамические покрытия на основе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$. Результаты исследований рентгеновской дифракцией и ядерно-магнитным резонансом. Характеристика фазовых превращений.

4. Различие в деформационном поведении стекол различного состава : 93 SiO₂-1 Na₂O-6 SrO (мол. %) (SNS-стекло) и 58 SiO₂-29 Al₂O₃-13 SrO (SAS-стекло).

5. Влияние pH коллоида (золь-гель технология) на трансформацию фазовых превращений наноразмерного α-Al₂O₃.

6. С чем связано изменение морфологии наночастиц гидроксиапатита (НА), полученного химическим осаждением из водных растворов CaCl₂ и кислого фосфата аммония?

7. Влияние фактора дисперсности алюмооксидных фаз на формирование неизометричных зерен корунда в бокситах. Какую форму зернам корунда придает комплексная добавка, снижающая температуру образования жидкой фазы до 850 °С? На какой стадии технологического процесса закладывается форма зерен корунда? Каковы результаты рентгенофазового анализа образцов?

8. Режимы обжига шихтовых смесей. Какой метод использовали для получения высокоактивных, высокодисперсных порошков Al₂O₃ и ZrO₂?

9. Метод синтеза исходного материала для исследования свойств плотного нанокристаллического CeO₂, обладающего высокой гомогенностью. Способы уплотнения применяемых ингредиентов, температура спекания. Влияние методов спекания на формирование плотной нанокристаллической структуры.

10. Методы синтеза нанокпозиционных материалов TiN – Al₂O₃, промежуточных ингредиентов. Влияние концентрации TiN и методов синтеза нанопорошков на свойства материалов.

11. Нанокпозиционный материал SiC/ZrO₂, модифицированный 3 мол. % Y₂O₃. Характеристики, свойства. Пути повышения механических свойств.

12. Синтез нанокристаллических частиц Bi₄Ti₃O₁₂. Результаты рентгеноструктурного анализа.

13. Синтез наноразмерных порошков BaTiO₃. Влияние ПАВ на свойства материалов.

14. Рентгенофазовый анализ покрытий ZrO₂ при плазменном напылении наноструктурированных порошков, их плавлении, наличие кристаллических фаз и особенности микроструктуры.

15. Структура и свойства твердых растворов состава Ba_{0,9}Sr_{0,1}Ti_{1-x}Nd_xO₃. Влияние температуры спекания на диэлектрические свойства твердого раствора.

16. Механизм влияния натриевой карбоксиметилцеллюлозы (СМС), используемой в качестве дисперганта, на водные суспензии нанокерамических материалов. Зависимость ζ-потенциала от pH и морфология покрытий до и после диспергации.

17. Исследование образования метастабильной фазы в композиционных материалах, $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$, полученных плазменным напылением, при различных условиях дальнейшей обработки.

18. Наноконпозиционная структура какого состава образуется при высоких скоростях охлаждения из материалов, обогащенных ZrO_2 ?

19. Исследование свойств наноконпозиционных материалов Si_3N_4/SiC .

20. Структура и свойства компактов порошка $BaTiO_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нет никакого сомнения в том, что работы по исследованию и разработке наноматериалов будут развиваться и расширяться. Это относится, прежде всего, к уже традиционным областям, включающим производство ультрадисперсных порошков, изучение процессов спекания, изготовление массивных деталей, создание пленок и материалов.

Представленная во второй части издания информация о технологии и свойствах нанокерамики ни в коей мере не исчерпывает все многообразие работ ученых стран мира в области материалов нашего ближайшего будущего. Наноматериалы с их уникальными свойствами, огромной сырьевой базой смогут вывести все сферы технологий, машиностроения на совершенно новый качественный уровень развития общества. Они позволят создать предметы потребления, оборудование бытового и специального назначения со свойствами, превосходящими по своим характеристикам все известные на настоящий момент материалы.

В третьей части будут изложены технологии по различным методам синтеза и получения нанопленок, нанотрубок и систем на их основе. Нанокерамические материалы – это материалы XX века, залог будущего развития цивилизации.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ*

1. Христофоров, А. И. Нанокерамика : учеб. пособие. В 3 ч. Ч. 1 / А. И. Христофоров, Э. П. Сысоев, И. А. Христофорова ; Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2005. – 76 с. – ISBN 5-89368-541-5.

2. Беляков, А. В. Химические методы получения керамических порошков : учеб. пособие / А. В. Беляков. – М. : РГХТУ, 2001. – 32 с. – ISBN 5-7237-0272-6.

* Печатается в авторской редакции.

3. Беляков, А. В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц : учеб. пособие / А. В. Беляков. – М. : РГХТУ, 2003. – 80 с. – ISBN 5-7237-0409-5.

4. Khaleel A, Richards R. *Ceramics, Nanoscale Materials in Chemistry*, New York, 2001.

5. Maison W., *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 1, 127 – 132.
6. Bamba N. at al , *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 3, 5, 773 – 780.
7. Yang Q at al, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 1, 161 – 166.
8. Hung K. – M.at al., *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 11, 1901 – 1910.
9. Li W.at al.,*J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 13, 2289 – 2295.
10. Chen H at al, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 3, 491 – 497.
11. Chaim R. at al, *J.Eur.Ceram.Soc.*,2003, 23, 5, 647 – 657.
12. Sharma P.K. at al, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 5, 659 – 666.
13. Pang Y.at al.,*J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 10.
14. Ding Shi – wen at al , *J.Hebei Univ.Natur.Sci.Ed.*, 2003, 23, 1, 90 – 92.
15. GU Yi at al.,*Trans.Nonferrous Metals Soc.China*, 2003, 13, 4, 890 – 892.
16. Xinzhang Zhou at al, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 2003, 86, 8, 1415 – 1420.
17. Poorteman M. at al, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 13, 2361 – 2366.
18. Tan Qiangiang at al, *Refractories*, 2003, 37, 1, 25 – 27.
19. Gotor F.J., at al, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 3, 505 – 513.
20. Noda H at al, *J.Mater.Sci.*,2003, 38, 9, 2043 – 2047.
21. Yue Z.at al , *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 1 , 189 – 193.
22. Ortiz Merino at al.,*J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 11, 1779 – 1783.
23. Idesaki A. at al, *J.Mater Sci.*, 2003, 38, 12, 2591 – 2596.
24. Raming T.P., *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 7, 1053 – 1060.
25. Liu Jing – Bing , *Chin.J.Appl.Chem.*, 2003, 20, 3, 299 – 301.
26. Li J.at al.,*J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 1, 69 – 74.
27. Zhili Ding , at al, *J.Mater.Sci.and Technol.*, 2002, 10, 4, 58 – 64.
28. Jiansirisomboon S. at al , *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 6, 961 – 976.
29. Duran P.at al , *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 12, 2125 – 2133.
30. Yang J.P., *Acta Met.Sin.*, 2003, 16, 4, 256 – 260.
31. Miller A. at al., *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23,1, 37 – 46.
32. Maison W.at al.,*J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 1, 127 – 132.
33. Bamba N.at al.,*J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23,5, 773 – 780.
34. Reznik B.at al, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 2003, 23, 9, 1499 – 1508.

Учебное издание

ХРИСТОФОРОВ Александр Иванович
СЫСОЕВ Эдуард Павлович
ХРИСТОФОРОВА Ирина Александровна

НАНОКЕРАМИКА
Часть 2

Учебное пособие

Редактор Е.В. Афанасьева
Технический редактор Н.В. Тупицына
Корректор В.В. Гурова
Компьютерный набор И.А. Христофоровой
Компьютерная верстка Е.Г. Радченко

Подписано в печать 24.05.06.

Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать на ризографе. Усл. печ. л. ?,??. Уч.-изд. л. ?,??. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.