

УДК 666.9-16

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-45-54

А.С. Чайникова<sup>1</sup>, Л.А. Орлова<sup>2</sup>, Н.В. Попович<sup>2</sup>, Ю.Е. Лебедева<sup>1</sup>, С.Ст. Солнцев<sup>1</sup>**ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛО/СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ: СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ (ОБЗОР)**

Развитие оборонной и гражданской промышленности невозможно без разработки новых материалов, пригодных для работы в условиях воздействия высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред. Перспективными в этом отношении являются композиционные материалы на основе стекло/стеклокристаллических матриц (СККМ). В данной статье представлен обзор современной научной и патентной литературы, посвященной созданию и изучению дисперсноупрочненных СККМ. Рассмотрены стекло/стеклокристаллические матрицы разного химического и фазового состава и дискретные наполнители различной природы и формы. Показана тенденция к применению в качестве матриц тугоплавких стекол и ситаллов силикатных и алюмосиликатных систем, а в качестве наполнителей – тугоплавких неоксидных соединений (карбидов или нитридов). В качестве отдельных направлений выделены: разработка биокomпозитов, а также создание нанокomпозитов на основе углеродных нанотрубок. Представлены способы получения и значения механических свойств стекло/стеклокристаллических композитов (трещиностойкость, модуль упругости, прочность при изгибе), достигнутые за последнее десятилетие. Показано, что наибольшее значение трещиностойкости ( $K_{Ic}=8,9 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ ) достигнуто к настоящему времени для BAS стеклокерамики при введении 70% (по массе) зерен нитрида кремния. При меньшем содержании наполнителя (до 30%) наибольшая величина  $K_{Ic}$  (6,7 МПа  $\sqrt{\text{м}}$ ) получена для композитов на основе SAS стеклокерамики и 30% (объемн.) частиц  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Рассмотрены возможные механизмы упрочнения хрупких матриц при введении дискретных наполнителей (отклонение и связывание трещины, а также отслаивание и вырывание наполнителя из матрицы). Показано возможное применение дисперсноупрочненных стекло/стеклокристаллических композитов в авиационной и космической технике, тепло- и атомной энергетике, металлургии, автомобилестроении и химической промышленности.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, стекло, стеклокерамика, дискретные наполнители.

Development of the defense and civil industry is impossible without development of new materials suitable for work in the conditions of high temperatures, dynamic loads and hostile environment. Perspective composites based on glass/glass-ceramic matrixes (SKKM). In this article the overview of modern scientific and patent literature devoted to creation and studying of dispersion reinforced SKKM is provided. Glass/glass-ceramic matrixes of different chemical and phase composition and discrete fillers of the different nature and form are considered. The tendency to application of hard silicate and alumina-silica glasses and glass-ceramics as matrixes, and high-temperature nonoxide substances (carbides or nitrides) as fillers is shown. As the specific areas development of biocomposites and creation of nanocomposites on the basis of carbon nanotubes are allocated. Methods for the production and mechanical properties of glass/glass-ceramic matrixes composites (fracture toughness, elastic modulus, flexural strength) reached for the last decade are presented. It is shown that the greatest value of fracture toughness ( $K_{Ic}=8,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) is reached for BAS glass-ceramics by means of introduction of 70% wt. of silicon nitride grains. At the smaller concentration of filler (up to 30%) the greatest  $K_{Ic}$  (6,7  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) is received for composites on the basis of SAS glass-ceramics and 30% vol. of  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  particles. Possible toughening mechanisms of brittle matrixes at introduction of discrete fillers are considered (crack deflection and crack bridging, debonding and pull-out of filler). Possible applications of the dispersion reinforced glass/glass-ceramic composites in aviation and space engineering, power system and nuclear power, metallurgy, automotive industry and the chemical industry are shown.

**Keywords:** composite materials, glass, glass-ceramics, discrete fillers.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации  
[Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева [D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia] E-mail: rector@muctr.ru

### Введение

Введение в стекло и стеклокерамику непрерывных или дискретных наполнителей с целью создания стеклокристаллических композитов (СККМ) является весьма актуальной задачей, которая обусловлена необходимостью разработки новых материалов функционального и конструкционного назначения для эксплуатации в условиях воздействия высоких температур, динамических нагрузок и различных агрессивных сред. Такие материалы перспективны для применения в авиационной и космической технике, химической промышленности и автомобилестроении.

Интерес к использованию стекол и стеклокерамики в качестве матриц композитов обусловлен их малой массой, высокими температурами эксплуатации, хорошими диэлектрическими свойствами, высокой химической и коррозионной стойкостью при воздействии агрессивных сред, а также низкой стоимостью сырья и простотой методов изготовления. Разнообразие химических составов стекол и фазовых составов стеклокерамики открывает возможность варьирования в широких пределах физико-химическими и термическими свойствами получаемых композитов – плотностью, термическим расширением, механической прочностью, модулем упругости, температурой деформации [1].

Следует отметить, что стекло/стеклокристаллические матрицы уступают керамическим, которые в своем большинстве имеют более высокие механические свойства и температуры эксплуатации. Однако с точки зрения технологии композитов стекло обладает большим преимуществом – его низкая вязкость в области температур 800–1400°C позволяет получать материал при значительно меньших температурах обжига, более сложной формы, а также предотвращать деградацию наполнителя в процессе синтеза [1, 2].

С учетом преимущественно высокотемпературного применения композитов в качестве стекловидных и стеклокристаллических матриц используют тугоплавкие стекла и ситаллы силикатных и алюмосиликатных систем ( $B_2O_3-Na_2O-SiO_2$ ,  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (LAS),  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  (CAS),  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$  (BAS),  $SrO-Al_2O_3-SiO_2$  (SAS),  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (MAS)) и их комбинации, например MLAS и BMAS или стронций-цельзиановые ( $BaO-SrO-Al_2O_3-SiO_2$ ) [2–4]. Кроме вышперечисленных (наиболее распространенных) матриц применяют стекла других систем, например свинцовосиликатных [5] и оксинитридных [6]. В последнее время в качестве одного из наиболее перспективных направлений рассматривается также создание биокомпозитов на основе фосфатных стекол [7, 8].

Основной целью введения наполнителей в стекло/стеклокристаллические матрицы является повышение их механических свойств: прочности, трещиностойкости, модуля упругости, микротвердости, износостойкости и др. Первые работы, по-

священные СККМ, были выполнены в 60-х годах XX века [9]. На начальных этапах наибольшее внимание исследователи уделяли созданию композитов, армированных непрерывными наполнителями, представленными в виде волокон, нитей, жгутов (ровингов), лент, тканей и т. д. на основе углерода, карбида кремния, муллита или металлов [10–13]. В России первые СККМ были разработаны на основе углеродных наполнителей в ВИАМ [11].

Обзор научно-патентной литературы показал, что непрерывные наполнители позволяют достичь более высокой степени упрочнения хрупких матриц (по сравнению с дискретными), однако технология изготовления композитов с применением непрерывных наполнителей является сложным и дорогостоящим процессом, что существенно ограничивает области их возможного применения. В связи с этим в последние годы все больший интерес материаловедов привлекают СККМ на основе дискретных наполнителей. В данной статье приводятся сведения о природе используемых дискретных наполнителей, способах получения и уровне механических свойств дисперсноупрочненных СККМ, достигнутом за последние десять лет, а также области их возможного применения.

### Дискретные наполнители СККМ

Первые работы по получению СККМ, армированных дискретными наполнителями, связаны с введением в стекла металлических наполнителей, обладающих уникальными деформационными свойствами. Впервые в качестве металлических наполнителей были использованы Ni, W и Al. В дальнейшем были синтезированы композиты на основе различных стекло/стеклокристаллических матриц с применением Mo, V, Cu, сплавов системы Fe–Ni–Co и других металлов в форме частиц, волокон, лент и их комбинаций [2, 9, 14–19]. Последние работы по данному направлению связаны с использованием частиц Al, V, Mo [14], NiCrAlY сплава [18], а также дискретных волокон на основе сплава Hastelloy [19].

В последнее время при синтезе композитов все большее внимание уделяется керамическим наполнителям, таким как пластинки, сферы, нити, дискретные волокна или частицы  $Al_2O_3$  [20, 21],  $ZrO_2$  [22, 23],  $Y_2O_3$ -стабилизированного  $ZrO_2$  [24, 25], SiC [26], C [22], TiC [27], вискеры или зерна  $Si_3N_4$  [28, 29] и др. Содержание армирующей фазы в таких композитах, как правило, варьируется от 30 до 55% (объемн.). Большой интерес к керамическим наполнителям обусловлен их выдающимися физико-механическими свойствами. При этом наиболее перспективными являются неоксидные тугоплавкие соединения: карбиды или нитриды (SiC,  $Si_3N_4$ , BN и др.).

Неоксидные керамические наполнители обладают рядом преимуществ перед оксидными: характеризуются более высокими температурами

плавления, механическими свойствами и химической инертностью. Однако их существенным недостатком является склонность к окислению при повышенных температурах. Причем в случае дискретных наполнителей проблема окисления стоит более остро, так как их удельная поверхность выше по сравнению с непрерывными. Возможным способом устранения данного недостатка является нанесение защитных покрытий либо на наполнитель, либо на композит в целом. Кроме того, сама матрица может нести защитную функцию, предотвращая диффузию кислорода к наполнителю во время эксплуатации.

Следует отметить, что в последние годы появились работы по получению композитов, армированных одновременно несколькими различными наполнителями. Так, созданы материалы на основе матрицы из BAS стеклокерамики, упрочненной зернами  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и короткими волокнами  $\text{SiC}_{\text{дискр}}$  ( $C_{\text{дискр}}$ ) [30] или частицами  $\alpha\text{-SiC}$  [31].

Среди дискретных наполнителей композиционных материалов (КМ) наибольший интерес представляют нитевидные кристаллы («усы» или вискеры). Они имеют механическую прочность, эквивалентную прочности связи между атомами, обусловленную совершенством и бездефектностью структуры кристаллов. Такие наполнители способны обеспечить и высокую прочность, и трещиностойкость композита. В табл. 1 представлены некоторые свойства вискеро-матриц на основе различных соединений. Однако следует отметить, что применение «усов» связано с вредностью для здоровья человека. В связи с этим их использование в качестве наполнителей КМ ограничено. Альтернативой вискеро-матриц могут служить наполнители в форме пластин. Пластины обеспечивают более высокую трещиностойкость, нежели вискеры, однако КМ на их основе обладают меньшей прочностью [26].

Одним из наиболее перспективных направлений при создании КМ на основе дискретных наполнителей является разработка нанокомпозитов. Так, в работах [33, 34] получены СККМ на основе кордиеритовой и оксинитридной систем с использованием в качестве армирующей фазы 5–10% (объемн.) наночастиц  $\text{SiC}$ . Разработаны материалы на основе BCAS стеклокерамики и нанотрубок  $\text{BN}$  [35], а также наночастиц  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  [36]. Однако

наибольшее внимание исследователей уделяется композитам с применением углеродных нанотрубок (УНТ).

Углеродные нанотрубки являются продуктом сворачивания листов графена и обладают рекордными значениями механических, теплофизических и электрических свойств. Эти свойства определяются прежде всего природой химических связей между атомами углерода и их геометрическим расположением в нанотрубках [37]. Кроме того, УНТ, обладая малой плотностью, имеют значительную удельную поверхность и характеризуются очень большим отношением длины к диаметру, которое может составлять  $10^2\text{--}10^4$  [38]. Это обеспечивает хорошее перераспределение нагрузки от матрицы к наполнителю, позволяя повышать трещиностойкость матрицы, а также приводит к проявлению эффекта перколяции при введении УНТ. Данный эффект обуславливает значительное изменение теплофизических и электрических свойств матрицы при использовании крайне малых добавок нанотрубок [39–41]. Все это в сочетании с выдающимися свойствами стекло/стеклокристаллических матриц позволяет создавать как конструкционные, так и функциональные СККМ на основе УНТ.

#### Свойства и области применения армированных СККМ

К настоящему времени в литературе описано большое число композиционных материалов на основе стекло/стеклокристаллических матриц и дискретных наполнителей с повышенными механическими свойствами. В табл. 2 представлены некоторые примеры таких СККМ (МУНТ – многослойные нанотрубки).

Из данных табл. 2 видно, что работы по созданию дисперсноупрочненных СККМ направлены главным образом на повышение трещиностойкости хрупких матриц. Значение критического коэффициента интенсивности напряжений ( $K_{Ic}$ ) исходных стекол и стеклокерамики, как правило, составляет  $\sim 1\text{--}2 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ . Наиболее значимое повышение значений  $K_{Ic}$  ( $8,9 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ ) достигнуто в настоящее время для барийалюмосиликатной стеклокерамики при введении 70% (по массе) зерен нитрида кремния [28].

При меньшем содержании наполнителя (до 30% по массе) наибольшая величина

Таблица 1

Свойства вискеро-матриц различного состава [32]

Состав	Предел прочности при растяжении	Модуль упругости при растяжении	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Температура плавления (размягчения), $^\circ\text{C}$
	ГПа			
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20	450	3960	2040
$\text{BeO}$	13	350	2850	2570
$\text{B}_4\text{C}$	14	490	2520	2450
$\text{SiC}$	21	490	3180	2690
$\text{Si}_3\text{N}_4$	14	385	3180	1900

Таблица 2

## Примеры СККМ, полученных методами порошковой и золь-гель технологий, с дискретными наполнителями

Состав композита: матрица/наполнитель	Содержание наполнителя, % (по массе)	Значения свойств* (% прироста по сравнению с исходной матрицей)	Источ- ник
Фосфатное биостекло (Bioverit®I)/частицы ZrO <sub>2</sub>	20	$E=78$ ГПа (1%), $\sigma_{сж}=232$ МПа (27%), $K'_{1c}=1,7$ МПа $\sqrt{м}$ (31%)	[24]
Фосфатное биостекло (Bioverit®I)/частицы ZrO <sub>2</sub> -3%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	$E=59$ ГПа (-23%), $\sigma_{сж}=118$ МПа (-35%), $K'_{1c}=2,5$ МПа $\sqrt{м}$ (92%)	[24]
Фосфатное биостекло (Bioverit®III)/частицы ZrO <sub>2</sub> -3%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	$E=76$ ГПа (62%), $K'_{1c}=2,5$ МПа $\sqrt{м}$ (15%)	[25]
Боросиликатное стекло (Duran®)/короткие С волокна и частицы ZrO <sub>2</sub>	24C+30ZrO <sub>2</sub>	$E=110$ ГПа (75%), $K'_{1c}=2,6-6,4$ МПа $\sqrt{м}$ (238-731%)	[22]
Свинцово-силикатное стекло/частицы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20% (объемн.)	$K'_{1c}=1,2$ МПа $\sqrt{м}$ (100%)	[8]
BAS/пластинки SiC	30% (объемн.)	$\sigma_{изг}=181$ МПа (80%), $K'_{1c}=3,2$ МПа $\sqrt{м}$ (114%)	[26]
BAS/зерна Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	60	HV=11,2 ГПа, $\sigma_{изг}=565$ МПа (465%), $K'_{1c}=7,4$ МПа $\sqrt{м}$ (270%)	[29]
Боросиликатное (Duran®) или свинцово-силикатное стекло/частицы Pb(Zr <sub>0,44</sub> Ti <sub>0,56</sub> )O <sub>3</sub>	30	$K'_{1c}=1,6$ МПа $\sqrt{м}$ (>30%)	[42]
Золоситалл/частицы шамота	20	$\sigma_{изг}=72$ МПа (26%)	[43]
Золоситалл/частицы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	$E=59$ ГПа (31%), $\sigma_{изг}=71$ МПа (20%)	[44]
BAS стеклокерамика/МУНТ	10% (объемн.)	$K'_{1c}=2,97$ МПа $\sqrt{м}$ (140%), ударная вязкость 245 МПа (190%)	[45]
Боросиликатное стекло/частицы $\alpha$ -цельзиана	30	$\sigma_{изг}=80$ МПа (78%), $E=66,4$ ГПа (27%), износ 232 мм <sup>3</sup> (-28%)	[46]
BCAS стекло/нанотрубки BN	4	$\sigma_{изг}=92$ МПа (92%), $E=64$ ГПа (-1%), $K'_{1c}=0,69$ МПа $\sqrt{м}$ (35%), HV=3,2 ГПа (-1%)	[35]
KAS стеклокерамика/пластинки Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15% (объемн.)	$\sigma_{изг}=119$ МПа (54%), $E=78$ ГПа (-26%), $K'_{1c}=1,9$ МПа $\sqrt{м}$ (27%), HV=8,9 ГПа (24%)	[47]
BAS стеклокерамика/дискретные волокна C <sub>дискр</sub>	30% (объемн.)	$\sigma_{изг}=201$ МПа (127%), $K'_{1c}=3,39$ МПа $\sqrt{м}$ (92%)	[48]
Слюдостеклокерамика/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -стабилизированный ZrO <sub>2</sub>	15	$\sigma_{изг}=132$ МПа (159%), $K'_{1c}=1,36$ МПа $\sqrt{м}$ (70%), HV=4,35 ГПа (66%)	[49]
Боросиликатное стекло (Duran®)/пластинки Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30% (объемн.)	$E=102$ ГПа (219%), $K'_{1c}=1,5$ МПа $\sqrt{м}$ (114%)	[50]
Слюдаапатитовая стеклокерамика/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -стабилизирован- ный ZrO <sub>2</sub>	10	$\sigma_{изг}=132$ МПа (21%), $K'_{1c}=1,44$ МПа $\sqrt{м}$ (69%), HV=4,48 ГПа (38%)	[51]
BAS стеклокерамика/зерна Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	70	$\sigma_{изг}=944$ МПа, $E=231$ ГПа, $K'_{1c}=8,9$ МПа $\sqrt{м}$ , HV=11,9 ГПа	[28]
Стеклокерамика системы SiO <sub>2</sub> -CaO-MgO-(Na <sub>2</sub> O)/частицы Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	10	$\sigma_{изг}=120$ МПа (46%), $K'_{1c}=1,3$ МПа $\sqrt{м}$ (-12%), HV=7,06 ГПа (19%)	[52]
LZSA стеклокерамика/частицы ZrSiO <sub>4</sub>	60	$\sigma_{изг}=220$ МПа (267%), износ 51 мм <sup>3</sup> (-62%), HV=7,17 ГПа (12%)	[53]

Продолжение таблицы 2

Состав композита: матрица/наполнитель	Содержание наполнителя, % (по массе)	Значения свойств* (% прироста по сравнению с исходной матрицей)	Источ- ник
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> стекло/МУНТ**	2	HV=7,9 ГПа (13%), σ <sub>сж</sub> =445 МПа (77%)	[54]
BAS стеклокерамика/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> и дискретные волокна SiC <sub>дискр</sub>	30% (объемн.) Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + +20% (объемн.) дискретных волокон SiC <sub>дискр</sub>	σ <sub>изг</sub> =297 МПа (271%), K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =4,48 МПа√м (-149%)	[30]
BAS стеклокерамика/частицы α-SiC	70	σ <sub>изг</sub> =527 МПа, E=306 ГПа, K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =5,5 МПа√м, HV=17,8 ГПа	[31]
BAS стеклокерамика/зерна β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	70	σ <sub>изг</sub> =809 МПа, E=224 ГПа, K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =7,9 МПа√м, HV=12,2 ГПа	[31]
BAS стеклокерамика/частицы α-SiC и зерна β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50SiC+20β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	σ <sub>изг</sub> =659 МПа, E=275 ГПа, K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =6,7 МПа√м, HV=15,2 ГПа	[31]
LZAS стеклокерамика/частицы TiC	30	HV=7,3 ГПа (16%)	[27]
Стеклокерамика системы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> /МУНТ**	10	Снижение твердости, σ <sub>изг</sub> =100 МПа (100%), K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =1,6 МПа√м (129%)	[55]
Стекло системы SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-CaO/пластины NiCrAlY	30	σ <sub>изг</sub> =89 МПа (-8%), E=81,1 ГПа (12%), K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =2 МПа√м (122%), HV=6,5 ГПа (3%)	[18]
Биостекло 45S5/МУНТ	5	Снижение твердости, K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =1,17 МПа√м (105%), ударная вязкость 106 МПа (159%)	[7]
SiO <sub>2</sub> /МУНТ**	15	K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =1,9 МПа√м (120%), K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =1,3 МПа√м (100%)	[39]
BCAS стеклокерамика/наночастицы Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -стабилизиро- ванного ZrO <sub>2</sub>	15% (объемн.)	σ <sub>изг</sub> =10,12 МПа (-10%), K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =0,42 МПа√м (100%), HV=0,02 ГПа (-80%)	[36]
Слюдопатитовая стеклокерамика/наночастицы Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -стабилизированного ZrO <sub>2</sub>	15	σ <sub>изг</sub> =140 МПа (12%), K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =2 МПа√м (33%), HV=6 ГПа (28%)	[56]
Слюдопатитовая стеклокерамика/микрочастицы Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -стабилизированного ZrO <sub>2</sub>	15	σ <sub>изг</sub> =146 МПа (17%), K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =1,7 МПа√м (13%), HV=6 ГПа (28%)	[56]
SAS стеклокерамика/зерна Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30% (объемн.)	E=103 ГПа (30%), K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =6,7 МПа√м (179%)	[57]
Литийсиликатная стеклокерамика/частицы Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -стабили- зированного ZrO <sub>2</sub>	15	σ <sub>изг</sub> =340 МПа (10%), K <sub>Ic</sub> <sup>*</sup> =3,5 МПа√м (59%)	[58]

\* K<sub>Ic</sub><sup>\*</sup>, K<sub>Ic</sub><sup>\*</sup> – коэффициенты интенсивности напряжений, определенные методами индентирования и наблюдения за распространением трещины от разреза соответственно.

\*\* Золь-гель технология.

$K_{Ic}$  ( $6,7 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ ) получена для композитов на основе SAS стеклокерамики с 30% (объемн.) частиц  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  [57]. В работе [57] также продемонстрировано влияние природы армирующей фазы ( $\text{TiC}$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) на трещиностойкость СККМ, заключающееся в повышении значения  $K_{Ic}$  с увеличением характеристического соотношения, дисперсности и механических свойств наполнителей. Эти результаты подтверждаются экспериментальными данными, описанными в работах [45, 48]. Так, по данным работы [48], армирование дискретными углеродными волокнами в количестве 30% (объемн.) привело к повышению  $K_{Ic}$  для BAS стеклокерамики – до  $3,39 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ . Однако это значение только на 92% выше, чем для исходной матрицы. В то же время введение 10% (объемн.) МУНТ, имеющих большее характеристическое соотношение и дисперсность, в аналогичную стеклокерамику позволило повысить ее  $K_{Ic}$  на 140% [45].

В качестве основных механизмов увеличения значений  $K_{Ic}$  при введении наполнителей отмечаются: отклонение и связывание трещины, а также отслаивание и вырывание наполнителя из матрицы. Вывод о действии данных механизмов делается с помощью электронной микроскопии из наблюдений за распространением трещин после индентирования. Так, на рис. 1 показаны примеры действия механизмов вырывания нанотрубок из матрицы боросиликатного стекла и связывания нанотрубками трещины, распространяющейся в кварцевом стекле.

В случае применения наполнителей металлической природы дополнительным механизмом является возникновение пластических деформаций в области трещины, приводящих к ее торможению [5, 7]. При использовании в качестве армирующей фазы частиц различных пьезо- или ферроэлектриков наряду с традиционными также действует дополнительный механизм упрочнения, обусловленный сегнетоэлектрической природой наполнителя (domain switching mechanism). Согласно научным литературным данным предпола-

гается, что во время нагружения материала напряжения, возникающие в вершине распространяющейся трещины, могут переориентировать пьезоэлектрические домены наполнителя в направлении области напряжений вокруг трещины. За счет этого происходит диссипация энергии, что приводит к повышению трещиностойкости композита. Так, в работах [42, 59] были найдены подтверждения действия данного механизма на примере композиционных материалов на основе свинцово-силикатного стекла, содержащего 30% (по массе) частиц  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,44}\text{Ti}_{0,56})\text{O}_3$ . Коэффициент интенсивности напряжений для этих СККМ был увеличен на >30% по сравнению с исходной матрицей.

Следует отметить, что в настоящее время дискуссионными являются результаты определения трещиностойкости композитов различными методами. Наибольшее распространение получили метод индентирования, основанный на взаимосвязи критического коэффициента интенсивности напряжений с длиной магистральных трещин, распространяющихся от отпечатка индентора, и метод, при котором регистрируется глубина поперечных надрезов в образцах и усилия, вызывающие их разрушение. Авторы работ [42, 59] указывают на несколько завышенные значения коэффициентов интенсивности напряжений, определенных первым методом. Этот факт наглядно иллюстрируют зависимости величины  $K_{Ic}$ , измеренной этими двумя методами, от содержания МУНТ, полученные авторами работы [39] для композитов на основе матрицы из  $\text{SiO}_2$  (рис. 2).

Завышение значений трещиностойкости, определенной методом индентирования, может быть связано с различием механизмов деформации, а следовательно, разрушения на поверхности материалов и в объеме. Так, авторы работы [60] указывают, что присутствие углерода в материале может приводить к образованию сдвиговой деформации непосредственно под индентором, что может ограничивать растрескивание материала и приводить к искусственному завышению значений  $K_{Ic}$ , полученных методом индентирования.

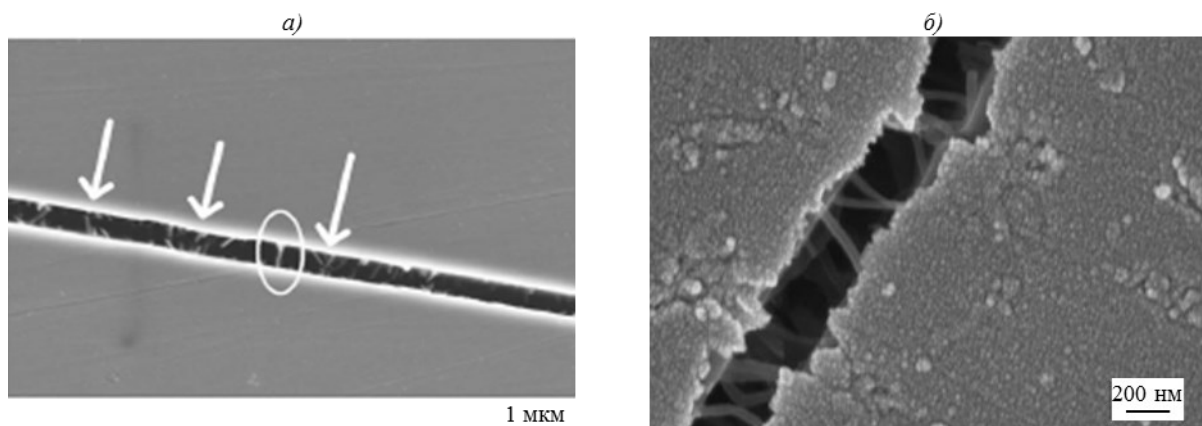


Рис. 1. Действие механизмов вырывания УНТ и связывания трещины на примере матриц из боросиликатного (а) [54] и кварцевого стекла (б) [39]

Однако данный метод является наиболее простым в исполнении и широко используется.

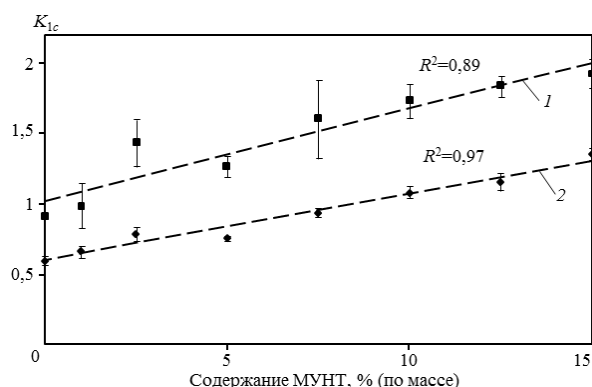


Рис. 2. Зависимость величины коэффициента интенсивности напряжений ( $K_{Ic}$ ), определенной различными методами, от содержания многослойных нанотрубок для композитов на основе матрицы из  $\text{SiO}_2$ : 1 – метод индентирования; 2 – метод наблюдения за распространением трещины от разреза [39]

Повышенные значения механической прочности, трещиностойкости, твердости, модуля упругости и износостойкости делают дисперсноупрочненные СККМ перспективными для применения в различных областях промышленности. Так, в авиационной и космической технике они могут быть использованы для изготовления теплозащитных экранов, форсунок, обтекателей и передних кромок ракет, деталей двигателей, газовых турбин и тормозных механизмов. В тепло- и атомной энергетике, металлургии, автомобилестроении и химической промышленности – в качестве седел клапанов, деталей для коррозионной защиты механизмов, плунжеров для химических насосов, теплообменных трубок, форсунок и вытяжных каналов, форм для горячего прессования, облицовки тепловых двигателей, камер сгорания и других деталей газовых турбин, регенераторов и рекуператоров, в установках и реакторах для осуществления различных химических процессов, плавления стали и алюминия; деталей трубчатых радиационных нагревателей; фильтров, подложек, центрифуг, сепараторов, используемых в газовых турбинах; сажевых фильтров для отработанных газов дизельного двигателя; фильтров для расплавов металлов; оборудования для очистки сточных вод и др. [9].

Перспективным в настоящее время представляется создание упрочненных композитов на основе отходов из стекла. Это направление начало развиваться еще в 90-е годы XX века в Германии и продолжается во всем мире и сейчас. Утилизация отработанного стекла путем создания на его основе упрочненных композитов с применением дешевых (в основном порошковых) технологий представляет очень большой интерес. Так, в работах [5, 55] предложены способы утилизации ба-

рий- и свинцово-силикатных стекол, используемых в качестве катодных трубок в телевизионных и компьютерных экранах, путем создания на их основе композитов различного назначения, упрочненных частицами  $\text{Al}$  и пластинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно.

В работах [43, 44] предлагается использование отходов промышленности в виде шлаков и зол для получения шлако- и золоситаллов, армированных различными наполнителями. Эти разработки также направлены, в первую очередь, на утилизацию вредных отходов промышленности с использованием дешевых технологий с целью создания СККМ для применения в различных областях промышленности.

Актуальной в настоящее время является разработка СККМ, имеющих одновременно конструкционное и функциональное назначение. Так, создание упрочненных СККМ без потери прозрачности стекла (оптико-механические материалы) открывает еще более широкие возможности для их применения. Эти материалы перспективны для использования в строительстве, оптике, электронике, авиационной промышленности и в качестве высокотемпературных материалов. Так, в работе [61] получены сэндвичевые структуры на основе боросиликатного стекла и дискретных волокон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Синтезированные материалы сочетают в себе высокие механические свойства и высокую светопрозрачность в видимой области спектра, что делает их перспективными для применения при изготовлении огнестойких и ударопрочных окон. В работе [62] были синтезированы прозрачные СККМ на основе натрийкальцийсиликатного или боросиликатного стекол и оксидных волоконных пучков фирмы Nextel или нитей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В последнее время все большее распространение получили работы по созданию упрочненных биоактивных СККМ для применения в медицине в качестве биоимплантов [7, 63]. Создание таких композитов основано как на введении армирующей фазы (МУНТ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и т. д.) в биоактивные стекла [7], так и на использовании обычных силикатных матриц и биоактивных наполнителей (титанат кальция) [63].

Перспективным направлением является разработка композитов, содержащих одновременно и электропроводящий, и армирующий наполнитель. Так, в работе [64] были получены СККМ на основе свинцово-силикатного стекла, содержащего одновременно частицы  $\text{RuO}_2$  и волокна  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Другой пример СККМ, имеющих одновременно конструкционное и функциональное назначение, приведен в работе [19]. Авторами предлагается использовать пористые композиты из натрийборосиликатного стекла, армированного металлическими дискретными волокнами на основе сплава Hastelloy, в качестве строительных материалов, способных ослаблять электромагнитное излучение в широком диапазоне частот или

для изготовления низкотемпературных нагревательных элементов, применяющихся в качестве «гриль-панелей» в микроволновых печах. Это становится возможным благодаря хорошим термическим, диэлектрическим и звукоизоляционным свойствам стекломатрицы, повышенным механическим свойствам композита и возможности регулирования его поровой структуры путем введения волокон.

Таким образом, можно заключить, что дисперсноупрочненные композиционные материалы на основе стекло/стеклокристаллических матриц обладают различным набором эксплуатационных характеристик и имеют большой потенциал для применения в качестве конструкционных и многофункциональных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гращенко Д.В., Солнцев С.С., Исаева Н.В., Щеголева Н.Е., Соловьева Г.А. Эмали и керамика // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №6. С. 31–36.
2. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1997. 218 с.
3. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Уварова Н.Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 22–25.
4. Харитонов Д.В. Радиопрозрачный стеклокерамический материал с улучшенным распределением физико-технических свойств // Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 19–24.
5. Bernardo E., Scarinci G., Hreglich S. Mechanical properties of metal-particulate lead-silicate glass matrix composites obtained by means of powder technology // J. of the European Ceramic Society. 2003. №23. P. 1819–1827.
6. Baron B., Chartier T., Rouxel T., Verdier P., Laurent Y. SiC particle reinforced oxynitride glass: Processing and mechanical properties // J. of the European Ceramic Society. 1997. №17. P. 773–780.
7. Jia Z., Zhang J., Jia C., Nie J., Chu K. Preparation and characterization of mechanical properties of carbon nanotube/45S5Bioglass composites for biologic applications // Materials Science and Engineering A. 2011. №528. P. 1553–1557.
8. Chatzistavrou X., Kantiranis N., Kontonasaki E., Chrissafis K., Papadopoulou L., Koidis P., Boccaccini A.R., Paraskevopoulos K.M. Thermal analysis and in vitro bioactivity of bioactive glass-alumina composites // Materials characterization. 2011. №62. P. 118–129.
9. Roether J.A., Boccaccini A.R. Dispersion-reinforced glass and glass-ceramic matrix composites // In: Handbook of ceramic composites. Boston: Kluwer Academic Publishers. 2005. P. 485–511.
10. Boccaccini A.R. Continuous fibre reinforced glass and glass-ceramic matrix composites // In: Handbook of ceramic composites. Boston: Kluwer Academic Publishers. 2005. P. 461–485.
11. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.
12. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон  $\alpha$ - $Al_2O_3$  // Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
13. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).
14. Cannillo V., Leonelli C., Manfredini T., Montorsi M., Veronesi P., Minay E.J., Boccaccini A.R. Mechanical performance and fracture behaviour of glass-matrix composites reinforced with molybdenum particles // Composites Science and Technology. 2005. №65. P. 1276–1283.
15. Dlouhy I., Boccaccini A.R. Preparation, microstructure and mechanical properties of metal-particulate glass-matrix composites // Composites Science and Technology. 1996. №56. P. 1415–1424.
16. Pernot F., Rogier R. Mechanical properties of phosphate glass-ceramic-316 L stainless steel composites // J. of Materials Science. 1993. №28. P. 6676–6682.
17. Kotoul M., Dlouhy I. Metal particles constraint in glass matrix composites and its impact on fracture toughness enhancement // Materials Science and Engineering A. 2004. №387–389. P. 404–408.
18. Minghui C., Shenglong Z., Mingli S., Fuhui W., Yan N. Effect of NiCrAlY platelets inclusion on the mechanical and thermal shock properties of glass matrix composites // Materials Science and Engineering A. 2011. №528. P. 1360–1366.
19. Minay E.J., Veronesi P., Cannillo V., Leonelli C., Boccaccini A.R. Control of pore size by metallic fibres in glass matrix composite foams produced by microwave heating // J. of the European Ceramic Society. 2004. №24. P. 3203–3208.
20. Tessier-Doyen N., Grenier X., Huger M., Smith D.S., Fournier D., Roger J.P. Thermal conductivity of alumina inclusion/glass matrix composite materials: local and macroscopic scales // J. of the European Ceramic Society. 2007. №27. P. 2635–2640.
21. Abdel-Hameed S.A.M., Bakr I.M. Effect of alumina on ceramic properties of cordierite glass-ceramic from basalt rock // J. of the European Ceramic Society. 2007. №27. P. 1893–1897.



22. Dlouhy I., Chlup Z., Boccaccini D.N., Atiq S., Boccaccini A.R. Fracture behaviour of hybrid glass matrix composites: thermal ageing effects //Composites. Part A. 2003. №34. P. 1177–1185.
23. Margha F.H., Abdel-Hameed S.A.-H.M., Ghoniem N.A.E.-S., Ali S.A., Kato S., Satokawa S., Kojima T. Crystallization behaviour and hardness of glass ceramics rich in nanocrystals of  $ZrO_2$  //Ceramics International. 2009. №35. P. 1133–1137.
24. Verne E., Defilippi R., Carl G., Brovarone C.V., Appendino P. Viscous flow sintering of bioactive glass-ceramic composites toughened by zirconia particles //J. of the European Ceramic Society. 2003. №23. P. 675–683.
25. Fernandez C., Verne E., Vogel J., Carl G. Optimisation of the synthesis of glass-ceramic matrix biocomposites by the «response surface methodology» //J. of the European Ceramic Society. 2003. №23. P. 1031–1038.
26. Ye F., Gu J.C., Zhou Y., Iwasa M. Synthesis of  $BaAl_2Si_2O_8$  glass-ceramic by a sol-gel method and the fabrication of  $SiC_p/BaAl_2Si_2O_8$  composites //J. of the European Ceramic Society. 2003. №23. P. 2203–2209.
27. Acchar W. Segadres Mechanical properties of a lithium glass-ceramic matrix (LZSA) reinforced with TiC or (W, Ti)C particles: A preliminary study //Composite Structures. 2010. №92. P. 707–711.
28. Ye F., Liu L., Zhang J., Meng Q. Synthesis of 30 wt % BAS/ $Si_3N_4$  composite by spark plasma sintering //Composites Science and Technology. 2008. №68. P. 1073–1079.
29. Ye F., Liu L., Zhang J., Iwasa M., Su C.-L. Synthesis of silicon nitride-barium aluminosilicate self-reinforced ceramic composite by a two-step pressureless sintering //Composites Science and Technology. 2005. №65. P. 2233–2239.
30. Ma J., Ye F., Liu L., Zhang H. Processing and mechanical properties of short fibers/ $Si_3N_4$  reinforced  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ceramic matrix composites //Materials Science and Engineering A. 2009. №520. P. 158–161.
31. Liu L., Ye F., Zhou Y., Zhang Z. Microstructure compatibility and its effect on the mechanical properties of the a-SiC/b- $Si_3N_4$  co-reinforced barium aluminosilicate glass ceramic matrix composites //Scripta Materialia. 2010. №63. P. 166–169.
32. Warren R. Ceramic Matrix Composites. Springer. 1992. 276 p.
33. O'Sullivan D., Courtois C., Leriche A., Thierry B. Properties of cordierite-silicon carbide nanocomposites //Key Engineering Materials. 1997. V. 132–136. P. 1997–2000.
34. Schneider N.K., Mooney C., Baron B., Hampshire S. Glass Composites Containing Nanosize SiC //Br. Ceram. Proc. 1999. V. 60. №1. P. 401–402.
35. Choi S.R., Bansal N.P., Garg A. Mechanical and microstructural characterization of boron nitride nanotubes-reinforced SOFC seal glass composite //Materials Science and Engineering A. 2007. №460–461. P. 509–515.
36. Heydaria F., Maghsoudipoura A., Hamnabardb Z., Farhangdosta S. Mechanical properties and microstructure characterization of zirconia nanoparticles glass composites for SOFC sealant //Materials Science and Engineering A. 2012. №552. P. 119–124.
37. Yamamoto, T., Watanabe K., Hernández E.R. Mechanical Properties, Thermal Stability and Heat Transport in Carbon Nanotubes //Topics in Applied Physics. 2008. V. 111. P. 165–194.
38. Раков Э.Г. Наноккомпозиты на основе полимеров с углеродными нанотрубками //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №1. С. 11–20.
39. Cho J., Inam F., Reece M.J., Chlup Z., Dlouhy I., Shaffer M.S.P., Boccaccini A.R. Carbon nanotubes: do they toughen brittle matrices? //J. Mater. Sci. 2011. №46. P. 4770–4779.
40. Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А., Битт В.В., Богатов В.А., Дьячкова Т.П., Куцевич К.Е., Кондрашов С.В., Романов А.М., Широков В.В., Хоробров Н.В. Влияние структурной организации углеродных нанотрубок на радиоэкранирующие и электропроводящие свойства наноккомпозитов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 35–42.
41. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена //Труды ВИАМ. 2013. №9. Ст. 04 (viam-works.ru).
42. Cannillo V., Manfredini T., Montorsi M., Tavoni F., Minay E.J., Boccaccini A.R. Characterisation of glass matrix composites reinforced with lead zirconate titanate particles //Materials Science and Engineering A. 2005. №399. P. 281–291.
43. Rozenstrauha I., Bajare D., Cimdins R., Berzina L., Bossert J., Boccaccini A.R. The influence of various additions on a glass-ceramic matrix composition based on industrial waste //Ceramics International. 2006. №32. P. 115–119.
44. Aloisi M., Karamanov A., Taglieri G., Ferrante F., Peliño M. Sintered glass ceramic composites from vitrified municipal solid waste bottom ashes //J. of Hazardous Materials B. 2006. №137. P. 138–143.
45. Ye F., Liu L., Wang Y., Zhou Y., Peng B., Meng Q. Preparation and mechanical properties of carbon nanotube reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic composites //Scripta Materialia. 2006. №55. P. 911–914.
46. Cannillo V., Manfredini T., Motori A. Technological properties of celsian reinforced glass matrix composites //Ceramics International. 2007. №33. P. 1597–1601.
47. Bernardo E., Doyle J., Hampshire S. Sintered feldspar glass-ceramics and glass-ceramic matrix composites //Ceramics International. 2008. №34. P. 2037–2042.
48. Ye F., Liu L., Huang L. Fabrication and mechanical properties of carbon short fiber reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites //Composites Science and Technology. 2008. №68. P. 1710–1717.
49. Montazerian M., Alizadeh P., Eftekhari Yekta B. Pressureless sintering and mechanical properties of mica glass-ceramic/Y-PSZ composite //J. of the European Ceramic Society. 2008. №28. P. 2687–2692.

50. Kotoul M., Pokluda J., Sandera P. Toughening effects quantification in glass matrix composite reinforced by alumina platelets //Acta Materialia. 2008. №56. P. 2908–2918.
51. Montazerian M., Alizadeh P., Eftekhari Yekta B. Processing and properties of a mica-apatite glass-ceramic reinforced with Y-PSZ particles //J. of the European Ceramic Society. 2008. №28. P. 2693–2699.
52. Yousefi M., Alizadeh P., Eftekhari Yekta B. Synthesis and characterization of diopside glass-ceramic matrix composite reinforced with aluminum titanate //Ceramics International. 2009. №35. P. 1447–1452.
53. Bertan F.M., Montedo O.R.K., Rambo C.R., Hotza D., Novaes de Oliveira A.P. Extruded ZrSiO<sub>4</sub> particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite //J. of materials processing technology. 2009. №209. P. 1134–1142.
54. Thomas B.J.C., Shaffer M.S.P., Boccaccini A.R. Sol-gel route to carbon nanotube borosilicate glass composites //Composites: Part A. 2009. №40. P. 837–845.
55. Bernardo E., Scarinci G., Hreglich S. Development and mechanical characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelet-reinforced glass matrix composites obtained from glasses coming from dismantled cathode ray tubes //J. of the European Ceramic Society. 2005. №25. P. 1541–1550.
56. Ghaffari M., Alizadeh P., Rahimpour M.R. Sintering behavior and mechanical properties of mica-diopside glass-ceramic composites reinforced by nano and micro-sized zirconia particles //J. of Non-Crystalline Solids. 2012. №358. P. 3304–3311.
57. Орлова Л.А., Чайникова А.С., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е. Композиты на основе алюмосиликатной стеклокерамики с дискретными наполнителями //Стекло и керамика. 2013. №4. С. 41–47.
58. Huang X., Zheng X., Zhao G., Zhong B., Zhang X., Wena G. Microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened lithium disilicate glassceramic composites //Materials Chemistry and Physics. 2014. №143. P. 845–852.
59. Boccaccini A.R., Pearce D.H. Toughening of glass by a piezoelectric secondary phase //J. Am. Ceram. Soc. 2003. №86. P. 180–182.
60. Xia Z., Riester L., Curtin W.A., Li H., Sheldon B.W., Liang J., Chang B., Xu J.M. Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites //Acta Materialia 2004. №52. P. 931–944.
61. Boccaccini A.R., Acevedo D., Dericioglu A.F., Jana C. Processing and characterisation of model optomechanical composites in the system sapphire fibre/borosilicate glass matrix //J. of materials processing technology. 2005. №169. P. 270–280.
62. Desimone D., Dlouhy I., Lee W.E., Koch D., Horvath J., Boccaccini A.R. Optically-transparent oxide fibre-reinforced glass matrix composites //J. of Non-Crystalline Solids. 2010. №356. P. 2591–2597.
63. Villalpando-Reyna A., Cortes-Hernandez D.A., Gorokhovskiy A., Almanza-Robles J.M., Escobedo-Bocardo J.C. In vitro bioactivity assessment and mechanical properties of novel calcium titanate/borosilicate glass composites //Ceramics International. 2011. №37. P. 1625–1629.
64. Jang B.K., Matsubara H. Electrical resistance measurement of RuO<sub>2</sub> dispersed glass composites during tensile loading //Materials Letters. 2005. №59. P. 266–270.