

УДК 666.9-16

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-52-58

А.С. Чайникова¹, Л.А. Орлова², Н.В. Попович², Ю.Е. Лебедева¹, С.Ст. Солнцев¹**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛО/СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ И ДИСКРЕТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ: СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ (обзор)**

Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание многофункциональных материалов, характеризующихся стойкостью к воздействию высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред. Эта задача может быть решена путем разработки стекло/стеклокристаллических композиционных материалов (СККМ), обладающих специальными эксплуатационными характеристиками. В данной статье представлен обзор современной научной и патентной литературы, посвященной созданию и изучению функциональных СККМ с дискретными наполнителями. Приведены наиболее распространенные стекло/стеклокристаллические матрицы и наполнители, используемые для их разработки. Показана тенденция к созданию функциональных нанокomпозитов на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Описаны структура и свойства данных наполнителей. Представлены способы получения и значения функциональных свойств стекло/стеклокристаллических композитов (электропроводность, теплопроводность, температурный коэффициент линейного расширения, диэлектрические и оптические характеристики), достигнутые за последнее десятилетие. Показано, что наибольшее число работ посвящено модификации электрических и теплофизических характеристик матриц. Максимальное повышение данных свойств достигается при введении малых концентраций углеродных нанотрубок. В качестве одного из перспективных направлений создания СККМ с дискретными наполнителями отмечено создание люминесцентных материалов. Среди представленных в работе возможных областей применения функциональных СККМ выделено создание компактных твердотопливных элементов постепенного окисления. Кроме того, большое внимание ученых привлекает получение на их основе подложек для низкотемпературных сожигаемых керамических композиций, перспективных для интеграции, упаковки и соединения различных элементов в единые электронные модули.

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

One of the most important problems of modern materials science is creation of the multifunctional materials, being characterized resistance to influence of high temperatures, dynamic loads and hostile environment. This problem can be solved by development of glass/glass-ceramic composite materials (SKKM) with special functional properties. In this paper the overview of modern scientific and patent literature devoted to creation and studying of functional SKKM with discrete fillers is provided. The most popular glass/glass-ceramic matrixes and the fillers used for their development are given. The tendency to creation of functional nanocomposites on the basis of carbon nanotubes (UNT) is shown. Structure and properties of these fillers are described. Methods for the production and functional properties of glass/glass-ceramic composite materials (electric conductivity, heat conductivity, thermal expansivity, dielectric and optical properties) reached for the last decade are presented. It is shown that the greatest number of works are deal with modification of electric and thermophysical properties of matrixes. The maximum increase of these properties is reached by means of introduction of carbon nanotubes. As one of the perspective directions in creation of SKKM with discrete fillers is noted the creation of luminescent materials. Among the possible applications of functional SKKM is allocated the creation of solid oxide fuel cells. Besides the great attention of scientists attracts creation of low temperature co-fired ceramics on the basis of SKKM perspective for integration, packaging and connection of different elements in uniform electronic modules.

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

¹Федеральное 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

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

Введение

В последние годы все больший интерес ученых-материаловедов привлекают материалы на основе стекла и стеклокерамики, что обусловлено следующими их преимуществами перед другими матери-

лами (металлами и полимерами): низкой плотностью, высокими рабочими температурами, хорошими механическими свойствами, высокой химической и коррозионной стойкостью при воздействии агрессивных сред, а также низкой стоимостью сы-

рья и простотой методов изготовления. Наряду с поиском новых систем и составов стекол и стеклокерамики для придания им новых функциональных свойств и расширения области их применения в качестве перспективного направления рассматривается введение в них различных дискретных наполнителей, т. е. разработка стеклокристаллических композиционных материалов (СККМ) [1–3].

Первые работы по созданию и изучению СККМ с дискретными наполнителями относятся к 60-м годам XX века [4] и в основном касаются упрочненных композитов. Обзору научно-патентной литературы в области свойств и применения таких СККМ посвящена работа [3]. Данная статья является продолжением работы [3] и представляет собой анализ уровня свойств функциональных СККМ, достигнутого за последние десять лет, а также областей их возможного применения.

Дискретные наполнители функциональных СККМ

Введение в стекло и стеклокерамику дискретных наполнителей с целью создания функциональных СККМ направлено в основном на модификацию таких свойств матриц, как термостойкость, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), коэффициент трения, теплопроводность, электрофизические и оптические свойства. Учитывая специфическое применение получаемых композитов, наряду с традиционными силикатными и боросиликатными стеклами в качестве матриц используют стекла и стеклокерамику цинкоборатных, лантаноборотитанатных, бариево-боратных и других систем. При создании оптических материалов применяют свинцовосиликатные стекла, характеризующиеся высоким показателем преломления [5].

Для улучшения функциональных свойств матриц используют в основном металлические и керамические наполнители в виде частиц, пластинок и вискеро на основе Al_2O_3 , муллита, Y_2O_3 -стабилизированного ZrO_2 , серебра и др. Для изменения диэлектрических характеристик применяют наполнители на основе сложных соединений $BaNd_2Ti_5O_{14}$, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, а также $BN_{гекс}$. В рабо-

те [3] указывалось, что в качестве одного из наиболее перспективных наполнителей дисперсноупрочненных СККМ рассматриваются углеродные нанотрубки (УНТ). При создании функциональных стекло/стеклокристаллических композитов УНТ занимают лидирующее место.

Углеродные нанотрубки представляют собой нитевидные наночастицы из атомов углерода и имеют протяженную внутреннюю полость. Существуют однослойные и многослойные углеродные нанотрубки – ОУНТ и МУНТ соответственно. Так, ОУНТ представляют собой свернутый в трубку графеновый монослой, МУНТ состоят из множества ОУНТ. Свойства нанотрубок определяются их геометрическими параметрами, МУНТ имеют несколько худшие физико-механические свойства по сравнению с ОУНТ.

Углеродные нанотрубки обладают малой плотностью, имеют значительную удельную поверхность и характеризуются очень большим отношением длины к диаметру (10^2 – 10^4). Из сравнения свойств различного вида наполнителей, используемых при получении композитов (табл. 1), видно, что как ОУНТ, так МУНТ превосходят все известные наполнители по значениям механических, электрических и теплофизических свойств [6–12].

С точки зрения создания функциональных СККМ большое значение имеет высокая электропроводность углеродных нанотрубок. Область использования УНТ с целью снижения электросопротивления матриц хорошо изучена на примере полимерных нанокомпозитов [13–16]. Теплопроводность (λ) индивидуальных ОУНТ при комнатной температуре составляет 6,6 кВт/(м·К). Прямые измерения теплопроводности многослойных углеродных нанотрубок дали величину, превышающую 3 кВт/(м·К). Эти значения соответствуют теплопроводности алмаза или превосходят ее, но отличаются тем, что проявляются лишь в направлении вдоль оси УНТ. Измеренные значения теплопроводности массивов УНТ заметно ниже и составляют 200 Вт/(м·К), что сопоставимо с теплопроводностью металлов.

Электрические свойства нанотрубок в еще более существенной степени, чем их теплофизи-

Таблица 1

Физико-механические свойства УНТ и наиболее распространенных керамических наполнителей для керамических и стеклокерамических композиционных материалов

Наполнитель	Вид наполнителя	Диаметр, мкм	E	σ_b	Электропроводность, См/см	λ , Вт/(м·К)	Источник
			ГПа				
ОУНТ	Нити	$(0,6-2,0) \cdot 10^{-3}$	1500	300–1500	$(1,0-10) \cdot 10^3$	1000	[6]
МУНТ	Нити	$(5-50) \cdot 10^{-3}$	1000	300–600	$(0,5-10) \cdot 10^3$	100–1000	[6]
C	Волокна	7–10	200–700	3–7	0,1–10	100–1000	[7]
SiC	Волокна	12	420	–	–	26–41	[8, 9]
	Вискеры	1–10	600	–	–	26–41	[7, 9]
Si_3N_4	Вискеры	–	385	14	–	25–36	[9, 10]
Al_2O_3	Волокна	20	380	–	–	–	[7]
	Вискеры	–	450	20	–	–	[10]

ческие характеристики, находятся в зависимости от геометрических параметров. На основе квантово-химических расчетов, выполненных в 1992 г., было предсказано, что некоторые виды углеродных нанотрубок могут иметь металлический тип зонной структуры, но преобладающая часть углеродных нанотрубок является полупроводниками. Выполненные в 1996 г. эксперименты показали, что для наиболее распространенных видов УНТ величина удельного электрического сопротивления изменяется в пределах – от $5 \cdot 10^{-8}$ до $0,008 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ [17].

Оптические свойства углеродных нанотрубок изучены в значительно меньшей степени, чем электрические и теплофизические. Известны литературные данные о люминесценции ОУНТ в ИК области спектра и ее стабильности в широком диапазоне длин волн. Кроме того, указывается, что сетки из однослойных углеродных нанотрубок характеризуются большим квантовым выходом, нежели изолированные ОУНТ. Эти данные в последние годы инициируют исследования в области создания оптических композиционных материалов на их основе [5].

Свойства и области применения функциональных СККМ

К настоящему времени учеными-материаловедами разработано и изучено достаточно большое количество разнообразных композитных систем с различными эксплуатационными характеристиками. Некоторые примеры таких СККМ, созданных за последние 10 лет, приведены в табл. 2.

Введение наполнителей в СККМ с целью создания функциональных материалов в основном связано с изменением электрических свойств матриц. Известно применение СККМ, содержащих электропроводящие наполнители, в качестве материалов для электронной техники. Разработка таких композитов началась с получения композиционных тонких электропроводящих пленок. В настоящее время большое разнообразие матриц и наполнителей открывает широкие возможности для создания монолитных композиционных материалов (КМ) с точно заданными электрическими свойствами. Такие композиты могут быть получены с применением наполнителей из углеродных нанотрубок или волокон, металлов, частиц RuO_2 [30] и др.

Примером применения электропроводящих СККМ в электронике является их использование для создания жестких компьютерных дисков, в частности на основе фтор-рихтеритовой стеклокерамики, обладающей хорошими прочностными характеристиками и химической стойкостью [27]. В работе [27] с целью повышения электропроводности в данную матрицу введены наночастицы серебра. Ее электросопротивление при этом снижено на 2–4 порядка.

Интересными представляются работы по созданию пористых нанокompозитов на основе стекла,

которые могут выступать в роли ионных проводников. Такие СККМ получают путем механического введения или «in situ» выращивания частиц проводников непосредственно в порах стекломатрицы. Эти материалы имеют большое значение для развития электроники. Так, в работе [31] созданы композиты на основе пористого боросиликатного стекла Vycor® 7930 и наночастиц $\beta\text{-AgI}$ методом их электрокристаллизации в порах стекломатрицы.

Наиболее перспективными являются работы по получению электропроводящих композитов с углеродными нанотрубками в качестве наполнителя. За счет образования непрерывной сетки из УНТ внутри диэлектрической матрицы, при малых концентрациях наполнителя наблюдается значительное повышение электропроводности композитов в целом. Так, введение всего 0,68% (объемн.) однослойных углеродных нанотрубок в свинцовосиликатную стекломатрицу привело к повышению ее электропроводности на 5 порядков [5], а применение непрерывных МУНТ повысило электропроводность алюмоборосиликатного стекла на 15 порядков [26]. К настоящему времени аналогичного эффекта не было достигнуто для других известных наполнителей.

Такое действие нанотрубок при введении их в КМ описывается теорией перколяции. Значение свойства, которое может быть достигнуто при этом, связано с концентрацией нанотрубок следующим уравнением:

$$\sigma_k = \sigma_0 (c - c_k)^t \text{ для } c > c_k,$$

где σ_k – свойство композита (электропроводность, теплопроводность); c – объемная концентрация УНТ; c_k – критическая концентрация УНТ или порог перколяции; σ_0 и t – подобранные константы, связанные со значениями свойств углеродных нанотрубок и числом измерений.

Критическая концентрация УНТ или порог перколяции – минимальное объемное содержание нанотрубок, при котором начинает изменяться свойство. По данным различных авторов, значение порога перколяции в керамических композитах может составлять 0,64% (объемн.) или 1,7% (по массе). Для полимерных матриц эта величина, как правило, не превышает 1% (объемн.). Нанотрубки превосходят сажу (технический углерод) и углеродные волокна, для которых порог перколяции составляет 15–20 и 9–18% (по массе) соответственно. Образование электропроводной объемной сетки зависит от свойств УНТ и метода получения композита. Критическая концентрация углеродных нанотрубок повышается при их агрегации и плохом распределении в материале [6, 32].

Электропроводящие композиты на основе стекло/стеклокристаллических матриц с углеродными нанотрубками в качестве наполнителя представляют большой интерес для использования в качестве устройств, рассеивающих остаточное электростатическое электричество, а также интерфейсных устройств между проводниками и диэлектриками [5].

Таблица 2

Примеры функциональных СККМ, полученных по порошковой технологии с дискретными наполнителями

Состав композита: матрица/наполнитель	Содержание наполнителя, % (по массе)	Значения свойств (% прироста по сравнению с исходной матрицей)	Источник
Боросиликатное стекло/муллит	20–50	Для 20% (по массе): диэлектрическая проницаемость $\varepsilon=5,0$ при частоте 1 кГц, ТКЛР (700°C): $\alpha=75 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	[18]
Боросиликатное стекло/ алюмомагнезиальная шпинель	20–50	Для 20% (по массе): $\varepsilon=4,6$ при частоте 1 кГц, ТКЛР при 700°C: $\alpha=73 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	[18]
Кварцевое стекло/частицы бразильского топаза	50	Чувствительность к γ -лучам (^{137}Cs и ^{60}Co), X-лучам (6 МВ) и β -лучам ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Способность к термолюминесценции, простота «накачки» путем выдержки при 400°C в течение 1 ч	[19]
Боросиликатное стекло (Dugan® или Vogofloat®)/дискретные волокна $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Saphikon®)*	5% (объемн.)	Высокое светопропускание в видимой области спектра (-20%)	[20]
Стекло системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-BaO/}$ частицы Y_2O_3 -стабилизированного ZrO_2	30	ТКЛР: $\alpha=76,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (-16%)	[21]
Стекло/сферические частицы Al_2O_3	55% (объемн.)	Теплопроводность 6 Вт/(м·К) (200%)	[22]
Кордиерит-анортитовая стеклокерамика/частицы Al_2O_3	30	$\varepsilon=8,3$ при частоте 100 кГц (-19%)	[23]
Боросиликатное стекло/МУНТ**	2	Теплопроводность 1,55 Вт/(м·К), электропроводность $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$	[24]
Стекло системы $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/$ частицы $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	70% (объемн.)	$\varepsilon=5,2$ при частоте 1 МГц (-23%), тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta=0,2$ при частоте 1 МГц (-67%), ТКЛР: $\alpha=24 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (-69%)	[25]
Алюмоборосиликатное стекло/ непрерывные МУНТ**	–	Теплопроводность 16 Вт/(м·К) (1233%), электропроводность $(5\text{--}8) \cdot 10^2 \text{ См/м}$ (увеличилась на 15 порядков)	[26]
Фтор-рихтеритовая стеклокерамика/ наночастицы Ag^{***}	–	Электросопротивление $10^8\text{--}10^4$ (снизилось на 2–4 порядка)	[27]
SAS стеклокерамика/частицы $\text{BN}_{\text{гекс}}$	30% (объемн.)	$\varepsilon=6,73$ (-17%), $\text{tg}\delta=0,016$ (60%) при частоте 10 ГГц	[28]
Литийсиликатная стеклокерамика/ частицы Y_2O_3 -стабилизированного ZrO_2	10% (объемн.)	Теплопроводность 2,98 Вт/(м·К) (-37%), электропроводность $1,21 \cdot 10^{-8} \text{ См/м}$ (-64%), ТКЛР: $\alpha=33,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (-64%)	[29]
Свинцовосиликатное стекло/ОУНТ	0,68% (объемн.)	Электропроводность $5 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$ (увеличилась на 5 порядков), люминесценция в ближней ИК области спектра	[5]

* Порошковая технология+метод «сэндвичевой структуры».

** Золь-гель технология.

*** Ионный обмен.

Высокие значения электропроводности СККМ с углеродными нанотрубками в сочетании с их прочностными характеристиками делают эти композиты перспективными для изготовлений экранов, защищающих от электромагнитного излучения на высоких частотах – до 36–37 ГГц. Авторами обзора [33] отмечается, что экранирующее действие композитов с УНТ эквивалентно действию композитов на основе кварцевого стекла и сажи. Однако при одинаковом содержании наполнителей по электропроводности КМ с нанотрубками превышают свойства материалов на основе сажи.

Другим свойством, изменяющимся за счет действия эффекта перколяции при введении УНТ, является теплопроводность. Однако данному направлению посвящено меньшее число работ. Это связано с тем, что теплопроводность углеродных нанотрубок превышает теплопроводность неорганических матриц только на 2–3 порядка, поэтому при введении нанотрубок рекордного скачка в значении термических свойств не ожидается. Однако, так же как и в случае электропроводности, по степени увеличения теплопроводности стекол и стеклокерамики УНТ превышают все

известные наполнители – особенно в случае использования непрерывных УНТ. Так, в работе [26] введение непрерывных многослойных углеродных нанотрубок позволило повысить теплопроводность алюмоборосиликатного стекла с 1,2 до 16 Вт/(м·К) – на 1233%.

Известны также работы по созданию СККМ с повышенными термическими свойствами на основе других наполнителей. Так, в работе [23] разработаны композиты с повышенной теплопроводностью на основе боросиликатного стекла и сферических частиц Al_2O_3 . Эти материалы перспективны для высокотемпературного применения, в частности при производстве стекол или металлов.

В качестве одного из перспективных направлений создания СККМ с дискретными наполнителями исследователями рассматривается создание оптических материалов. В последние годы проводятся работы по введению однослойных углеродных нанотрубок в стекла с целью инициирования в них люминесценции в ближней ИК области спектра. Такие материалы перспективны для применения в волоконной оптике, а также при создании лазеров с перестройкой частоты генерации, работающих в ближней ИК области спектра [5].

В то же время известно создание люминесцентных материалов путем введения других наноразмерных наполнителей в стекольные матрицы. Так, в работе [34] с помощью золь-гель технологии получены композиты на основе матрицы из кварцевого стекла и наночастиц ZnO , Al_2O_3 , SnO_2 или TiO_2 , проявляющие люминесцентные свойства в видимой и ближней ИК области.

В работе [19] на основе кварцевого стекла и частиц бразильского топаза были получены СККМ, которые характеризовались простотой и низкой стоимостью изготовления, проявляли термолюминесцентные свойства после простой «накачки» при 400°C в течение 1 ч и обладали чувствительностью к γ -лучам (^{137}Cs и ^{60}Co), X-лучам (6 МВ) и β -лучам ($^{90}Sr/^{90}Y$). Эти материалы могут быть использованы в качестве детекторов малых доз радиационного излучения.

В литературе часто встречаются работы по использованию СККМ для захоронения ядерных отходов. Так, в работе [35] получены СККМ на основе свинцовосиликатного стекла и цирконата гадолиния для захоронения плутонийсодержащих ядерных отходов.

Известно функциональное применение СККМ в качестве покрытий для защиты от высокотемпературной коррозии интерметаллоидов или титановых сплавов [36].

Другой важной областью применения функциональных СККМ является их использование для создания компактных твердоотопливных элементов постепенного окисления (solid oxide fuel cells – SOFC). Разработка надежных способов уплотнения SOFC имеет решающее значение для их коммерциализации, поскольку выходная мощность

одной ячейки топливного элемента может быть повышена путем их соединения между собой через газонепроницаемый уплотнитель. Одним из перспективных уплотнителей для создания SOFC является стекло. Это связано с уникальными свойствами стекла, такими как инертность к окислительной и восстановительной атмосферам и возможность самозалечивания при рабочих температурах выше его температуры начала размягчения – T_c [37–39].

При использовании материалов на основе стекла для создания SOFC решающими свойствами, требующими контроля, являются: вязкость стекла, адгезия, ТКЛР и его реактивная способность. Возможным способом регулирования значений данных свойств является получение стеклокерамики или введение различных наполнителей в стекло, т. е. создание СККМ.

В работе [21] получены композиты на основе бариевого и стронциевого стекол с использованием частиц Y_2O_3 -стабилизированного ZrO_2 в качестве наполнителя – для создания SOFC. Во время синтеза композитов наблюдалось изменение механизмов процессов фазообразования по сравнению с исходными матрицами, в частности – образование цирконатных фаз, что приводило к необходимому изменению характеристик вязкости стекла и значительному снижению ТКЛР материалов. В работе [37] получены пористые СККМ на основе матрицы из боросиликатного стекла и дискретных алюмосиликатных волокон. Пористость полученных композитов варьировалась от 19 до 24%. Цель введения наполнителя в исходную матрицу также заключалась в изменении ее характеристик вязкости. С другой стороны, в работе [38] основной целью введения наполнителя в стекло для создания SOFC было повышение его характеристик прочности. В качестве наполнителя при этом использовали нанотрубки BN. В работе [39] также проводился синтез СККМ для SOFC на основе магнийалюмосиликатного стекла. Для повышения термостойкости и ТКЛР матрицы в работе использовали наполнитель – частицы MgO .

Одной из перспективных областей применения СККМ является их использование в качестве подложек для низкотемпературных сожигаемых керамических композиций (low temperature co-fired ceramics – LTCC). Компактные, легкие и многофункциональные электронные изделия в настоящее время привлекают большое внимание в связи с быстрым развитием потребительского рынка электроники – систем беспроводной связи и деталей, обладающих способностью к микроволновому излучению. В связи с этим производители вынуждены искать новые передовые технологии интеграции, упаковки и соединения различных элементов в единые электронные модули. Одним из возможных решений данной задачи является технология создания LTCC, позволяющая осуществлять изготовление трехмерных ке-

рамических модулей с низкими значениями диэлектрических потерь и встроенными Ag, Cu, Au или другими электродами.

При использовании стеклокерамики или СККМ в качестве подложек для ЛТСС к ним предъявляется ряд требований: низкие значения диэлектрической проницаемости (<10) и тангенса угла диэлектрических потерь; высокая теплопроводность – для хорошего отвода тепла при перегреве электронного модуля; низкое или заданное значение ТКЛР и малая величина температурного коэффициента резонансной частоты [40]. Созданию СККМ для подложек ЛТСС посвящены работы [25, 40–42]. В качестве матриц в этих работах использованы стекла систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [41], $\text{CaO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [25], $3\text{ZnO--2B}_2\text{O}_3$ [40] и $\text{BaO--B}_2\text{O}_3$ [42]. Введение наполнителей – частиц $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ [41], $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ [25], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40], SiO_2 или ZrO_2 [42] – в данные стекла обусловлено обеспечением соответствия материалов вышеуказанным требованиям. Основным способом получения таких материалов является, как правило, порошковая технология.

Путем введения дискретных наполнителей в стекло и стеклокерамику могут быть получены материалы, характеризующиеся повышенной химической и коррозионной стойкостью. Например, разработаны композиты с указанными улучшенными свойствами на основе частиц TiC , Al_2O_3 и другими [4].

Использование дискретных частиц или волокон может также повысить термостойкость матриц СККМ с увеличенной по сравнению с матрицами

термостойкостью разработаны на основе боросиликатных и алюмосиликатных стекол и стеклокерамики путем введения в них коротких углеродных волокон, частиц SiC или алюмотитаната и других металлических и керамических наполнителей [4]. Исследователи связывают повышение стойкости к термоудару, наблюдающееся при этом, с увеличением значений ТКЛР и теплопроводности.

Заключение

Таким образом, на основании предложенного литературного обзора можно заключить, что несмотря на меньшее число работ, посвященных созданию и изучению функциональных СККМ с дискретными наполнителями, по сравнению с дисперсноупрочненными композитами [3], учеными всего мира уделяется повышенное внимание к данной области исследований. Введение дискретных наполнителей в стекла или стеклокерамику с целью изменения их эксплуатационных характеристик демонстрирует высокую эффективность. Однако до сих пор остаются нерешенными проблемы, связанные с их разработкой – в частности проблема оптимальной концентрации наполнителя и его равномерного распределения в матрице. Наиболее остро это касается СККМ с углеродными нанотрубками. В качестве основных областей применения функциональных СККМ рассматриваются электроника, ядерная промышленность, оптика и лазерная техника. В последние годы особенно часто в литературе встречаются данные об использовании функциональных СККМ для создания твердоотливных элементов постепенного окисления и в качестве подложек для ЛТСС.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
3. Чайникова А.С., Орлова Л.А., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.С. Дисперсноупрочненные композиты на основе стекло/стеклокристаллических матриц: свойства и области применения (обзор) //Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 45–54.
4. Roether J.A., Voccacini A.R. Dispersion-reinforced glass and glass-ceramic matrix composites //In: Handbook of ceramic composites. Boston: Kluwer Academic Publishers. 2005. P. 485–511.
5. Ghosh A., Ghosh S., Das S., Das P.K., Mukherjee J., Banerjee R. Near infrared fluorescence and enhanced electrical conductivity of single walled carbon nanotube-lead silicate glass composite //Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. №385. P. 129–135.
6. Раков Э.Г. Нанокompозиты на основе полимеров с углеродными нанотрубками //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №1. С. 11–20.
7. Hillig W.B. Strength and toughness of ceramic matrix composites //Ann. Rev. Mater. Sci. 1987. V. 17. P. 341–383.
8. Saruhan B. Oxide-based fibre-reinforced ceramic-matrix composites. Principles and Materials. Kluwer Academic Publication. 2003. 199 p.
9. Pierson H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. New Jersey: Noyes Publications. 1996. 339 p.
10. Warren R. Ceramic Matrix Composites. Springer. 1992. 276 p.
11. 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).
12. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
13. 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).
14. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 24–42.
 15. 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 нанокompозитов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 35–42.
 16. Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мароховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 31–37.
 17. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение. 2008. 319 с.
 18. El-Kheshen A.A., Zawrah M.F. Sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites //Ceramics International. 2003. № 29. P. 251–257.
 19. de Magalhaes C.M.S., Macedo Z.S., Valerio M.E.G., Hernandez A.C., Souza D.N. Preparation of composites of topaz embedded in glass matrix for applications in solid state thermoluminescence dosimetry //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2004. №218. P. 277–282.
 20. 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.
 21. Brochu M., Gauntt B.D., Shah R., Miyake G., Loehman R.E. Comparison between barium and strontium-glass composites for sealing SOFCs //J. of the European Ceramic Society. 2006. №26. P. 3307–3313.
 22. 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.
 23. 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.
 24. 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.
 25. Chen G., Tang L., Cheng J., Jiang M. Synthesis and characterization of CBS glass/ceramic composites for LTCC application //J. of Alloys and compounds. 2009. №478. P. 858–862.
 26. Otieno G., Koos A.A., Dillon F., Wallwork A., Grobert N., Todd R.I. Processing and properties of aligned multi-walled carbon nanotube/aluminoborosilicate glass composites made by sol-gel processing //Carbon. 2010. №48. P. 2212–2217.
 27. Abdel-Hameeda S.A.M., Fathi A.M. Preparation and characterization of silver nanoparticles within silicate glass ceramics via modification of ion exchange process //J. of Alloys and Compounds. 2010. №498. P. 71–76.
 28. 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.
 29. Arcaro S., Cesconeto F.R., Raupp-Pereira F., Novaes de Oliveira A.P. Synthesis and characterization of LZS/ α -Al₂O₃ glass-ceramic composites for applications in the LTCC technology //Ceramics International. 2014. V. 40. №4. P. 5269–5274.
 30. Jang B.K., Matsubara H. Electrical resistance measurement of RuO₂ dispersed glass composites during tensile loading //Materials Letters. 2005. №59. P. 266–270.
 31. Albert S., Frolet N., Yot P., Pradel A., Ribes M. Characterisation of porous Vycor® 7930-AgI composites synthesised by electro-crystallisation //Microporous and Mesoporous Materials. 2007. №99. P. 56–61.
 32. Gao L., Jiang L., Sun J. Carbon nanotube-ceramic composites //J. Electroceram. 2006. V. 17. P. 51–55.
 33. Cho J., Boccaccini A.R., Shaffer M.S.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes //J. Mater Sci. 2009. V. 44. P. 1934–1951.
 34. Mir L., Amlouk A., Barthou C., Alaya S. Luminescence of composites based on oxide aerogels incorporated in silica glass host matrix //Materials Science and Engineering C. 2008. №28. P. 771–776.
 35. Boccaccini A.R., Bernardo E., Blain L., Boccaccini D.N. Borosilicate and lead silicate glass matrix composites containing pyrochlore phases for nuclear waste encapsulation //J. of Nuclear Materials. 2004. №327. P. 148–158.
 36. 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.
 37. Lee J.C., Kwon H.C., Kwon Y.P., Lee J.H., Park S. Porous ceramic fiber glass matrix composites for solid oxide fuel cell seals //Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. №300. P. 150–153.
 38. 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.
 39. Sakuragi S., Funahashi Y., Suzuki T. Non-alkaline glass-MgO composites for SOFC sealant //J. of Power Sources. 2008. №185. P. 1311–1314.
 40. Zhou D.-X., Sun R.-G., Gong S.-P., Hu Y.-X. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of 3Z2B glass-Al₂O₃ composites //Ceramics International. 2011. №37. P. 2377–2382.
 41. Jung B.-H., Hwang S.-J., Kim H.-S. Glass-ceramic for low temperature co-fired dielectric ceramic materials based on La₂O₃-B₂O₃-TiO₂ glass with BNT ceramics //J. of the European Ceramic Society. 2005. №25. P. 3187–3193.
 42. Chen S., Zhang S., Zhou X., Wen Z. Preparation and properties of the barium borate glassy matrix composite materials containing fused silica and monoclinic zirconia //J. of Alloys and Compounds. 2011. №509. P. 4848–4853.