

УДК 549

*МАНАНКОВ АНАТОЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ, докт. геол.-мин. наук, профессор,
mav.39@mail.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОСТРУКТУРНОЙ МИНЕРАЛОГИИ В ПОЛУЧЕНИИ СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье особое внимание уделено структурной классификации наноматериалов и анализу проблем, связанных с созданием нанокompозитных материалов. Кристаллическая решетка и микроструктура твердого тела определяются не только поведением электрических зарядов, но и другими видами взаимодействий, свойственными пространственно-замкнутым динамическим структурам. Это обменные процессы, так или иначе связанные с магнитными свойствами, и механические, действующие как сами по себе, так и в силу теплового воздействия, колебательные моды. Помимо электронной, существует обменная (магнонная) и упругая (фононная) интерференции, а также их совокупности. Теоретические положения использованы в разработке перспективных наноматериалов для новой техники. На примере оксидных систем показаны возможности модификации и армирования с целью создания уникальных свойств наноматериалов.

Ключевые слова: наноструктуры; наноэффект; синергетика; типы когерентных структур; ситаллы; оксиды, армированные минеральными нановолокнами.

*MANANKOV, ANATOLIY VASILJEVICH, Dr. of geolog.-mineral sc., prof.,
mav.39@mail.ru*

*Tomsk State University of Architecture and Building,
2 Solyanaya sq., Tomsk, 634003, Russia*

PHYSICAL AND CHEMICAL BASIS OF NANOSTRUCTURAL MINERALOGY AT OBTAINING THE MODERN MATERIALS

The article considers the structural classification of nanomaterials and the analysis of problems related to the creation of nanocomposite materials. The crystal lattice of solid body and microstructure are determined not only by the behavior of electric charges, but also by other types of interactions, inherent in the nature of space-closed dynamic structures. These are metabolic processes connected with the magnetic properties, and mechanical processes, acting as their own, and because of thermal effects, and the vibration modes. In addition to the electronic interference there is exchange (magnon) and elastic (phonon) ones, as well as their combination. The theoretical positions are used in the development of advanced nanomaterials for new equipment. In the case of oxide systems the possibility of modification and reinforcement are shown in order to create the unique properties of nanomaterials.

Keywords: nanostructures; nanoeffect; synergetic; types of coherent structures; glass-ceramic; oxides reinforced by mineral nanofibers.

Обеспечение конкурентоспособности на мировом рынке невозможно без создания теоретической базы для новых материалов, а также способов и технологий их получения. Современный прогресс минералогии в определенной степени может быть связан с развитием теоретических и эксперимен-

тальных исследований в силикатных, оксидных и других системах о зависимости структур и свойств продуктов синтеза от особенностей состава систем, кинетических и технологических параметров их изготовления и обработки. Благодаря глубокой научной прозорливости профессора И.К. Баженова нами в составе лаборатории ЭМИГ ТГУ с 1972 г. начаты исследования многокомпонентных силикатных систем. Результаты вылились в новое научное направление «Физико-химические основы интенсификации и повышения эффективности процессов фазовых переходов при комплексном использовании горных пород и техногенных отходов» и в создание нового класса стеклокристаллических материалов – сикамов полифункционального назначения (для отраслей промышленности, строительства, новой техники и медицины).

С развитием ряда важнейших областей техники за последнее время требования к материалам непрерывно и ускоренно повышаются, поэтому осваиваются новые рубежи науки минералогии. Наноматериалы (НМ) в мире используются уже более 10 лет. Сама жизнь показывает, что XXI в. будет веком наноматериалов, которые во всем мире уже связали с прорывной отраслью экономики. Приставка «нано-» из дефиниции размерной величины получила более широкое, структурно-вещественное понимание. Наноконпозиционные материалы используются от микроэлектроники до медицины, и область их применения постоянно расширяется. Встает вопрос о возможности их использования в строительных материалах, особенно полиструктурных, т. е. состоящих из многих фаз, отличающихся по химическому составу и структуре. В настоящее время в мире зарегистрировано и выпускается промышленностью более 1800 наименований наноматериалов. Самые развитые страны борются за лидерство в этой сфере. При этом доля США на рынках наукоемкой продукции составляет 36 %, Японии – 30 % и т. д., тогда как доля России – всего 1 %. В стране лишь с 2008 г. появилась Федеральная программа развития наноиндустрии и первые государственные структуры – Роснано, РВК и Инкубит. Начали строиться научно-внедренческие зоны в Сколково и Томске, ориентирующиеся на нанотехнологии (НТ) и наноматериалы, в вузах появляются научные центры, а в названиях кафедр – «нано»-приставки. Наноконпозиционное материаловедение в РФ находится пока на начальном этапе. Еще не созданы модели наносостояния, позволяющие дать его описание, адекватное реальности. Применение с этой целью теоретических положений коллоидной химии, традиционно изучающей высокодисперсные системы, способствует прогрессу, но не решает всех проблем. Нет общепризнанной терминологии. Так, параллельно используются термины наночастицы и ультрадисперсные частицы, наноструктуры и субмикроструктуры.

Представляется, что сегодня возможности использования в экспериментальной и технической минералогии *традиционных* методов получения материалов с целью повышения их рабочих свойств уже практически исчерпаны. Вместе с тем обширный опыт экспериментальной минералогии не всегда согласуется с традиционными представлениями, а порой и вовсе не находит в них объяснения. Это касается, в первую очередь, описания высоких скоростей диффузии и кристаллизации, обеспечивающих получение уникальных свойств. Начинается внедрение методов получения метастабильных фаз в *неравновесных*

условиях при участии сторонних полей (с помощью лазерного испарения, энергии взрыва, термомеханических, динамических и других воздействий). Наряду с упрочнением металлов и традиционной керамикой все больше в объекты исследований входят наноструктурные системы из чистых оксидов, нитридов и карбидов металлов с трансформационным упрочнением. В самом деле, анализ диаграмм состояния убеждает, что с приближением к *равновесию* происходит резкое уменьшение возможных неоднородных структур и упрощается синтез. По мере удаления от точек равновесия, наоборот, возможна реализация с помощью неравновесных процессов самых разнообразных структур. Для осуществления воспроизводимых структур надо знать «секреты» управления их составом и технологическими параметрами. Именно этими обстоятельствами обусловлено качественное отличие физико-химических свойств минералов при переходе от макро- и мезоструктур к наноструктурам. Структуры с размерами в несколько нанометров обладают уникальными механическими, магнитными, электрическими и другими свойствами, кардинально отличающимися от свойств объемных агрегатов. Разрабатывается теоретическая модель этого явления, названного в физической минералогии *нанозффектом*. В ней процессы взаимодействия атомов, ионов, радикалов рассматриваются и моделируются не в рамках равновесной термодинамики, а с позиции *случайных* столкновений и законов *квантовой физики*. Экспериментально доказан ряд фундаментальных отличий наночастиц и наноструктур: увеличение *химического потенциала* веществ на межфазной границе высокой кривизны; максимальная *удельная поверхность*; качественный скачок *адсорбционной емкости*, химической *реакционной способности* и *каталитических свойств*. Важный аспект, надо подчеркнуть, возникает в связи с изучением экологической безопасности наночастиц. Они представляют собой многослойные композиции из наноразмерных гигантских молекул с необычными свойствами и непредсказуемым пока воздействием на человека [1–3].

По структурным особенностям наноматериалы на сегодняшний день достаточно условно можно разделить на *пять групп*: 1) углеродные наночастицы с однозначно определенной структурой; 2) неуглеродные наночастицы с лабильными структурами; 3) структурно комбинированные; 4) наноструктурированные конструкционные и строительные материалы; 5) гибридные композиционные материалы. *Первая группа* включает в себя фуллерены, нанотрубки, графен, «магические» нанокристаллы и т. д. *Вторая* содержит материалы, структура которых меняется как за счет варьирования составляющих наночастиц (нанофрагментов), так и за счет разного их соединения с сохранением ближнего порядка. В этой группе есть и *подгруппы*: наночастицы простых веществ (не углерода), наночастицы бинарных соединений и препараты наночастиц сложных веществ. *Третья группа* активно должна расширяться за счет получения нанокомпозитов со сверхвысокими функциональными и технологическими свойствами из *сиалонов* (оксидов, нитридов, карбидов) с добавками ультра- и нанодисперсных модификаторов фуллероидной структуры или наномодификаторов ультратонкой, игольчатой и веретенообразной формы с размерами от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. *Четвертая группа* объединяет строительные и конструкционные материалы. Для повыше-

ния эксплуатационных свойств в системы вводят специальные добавки в виде анизотропных неорганических, полимерных веществ либо «микропрутков» различной дисперсности, называемых «фибра» или «фибрины» (высокомолекулярные углеродные волокна, углеродные нанотрубки-астралены, нановолокна карбидов, базальтовое волокно, фибра из щелочестойких стекол, органических полимеров, различных металлов, фуллерены и углеродные нанотрубки, фуллероиды). В системе стекло пирекс – углеродное волокно получен материал с супервысокой прочностью при изгибе – более 700 МПа [4]. Существенный изъян углеродных волокон – их *окисление на воздухе*, что приводит к ухудшению свойств материала и ограничивает его использование при высоких температурах. *Пятая группа* включает в себя так называемые гибридные композиционные материалы с повышенной прочностью при изгибе и межслоевой прочностью при сдвиге. Эффект достигается за счет комбинированного армирования: вводят непрерывные волокна сиалонов совместно с нитевидными кристаллами SiC, Al₂O₃, Si₃N₄, HfC (Европ. пат. 0290146).

Выявился ряд новых направлений в связи с решением проблем управления свойствами вещества на основе процессов самоорганизации. Научной основой новых методов становится междисциплинарная область знаний – синергетика. Она изучает процессы самоорганизации диссипативных структур. В открытых системах самоорганизация таких структур происходит, когда внешние факторы или потоки энергии превышают пороговые значения. Однако синергетика, как и неравновесная термодинамика и макрокинетика, оказываются только относительно новыми, поскольку они представляют варианты развития статистических методов и не касаются проблем зарождения и развития структурного порядка материи, которые, в свою очередь, являются частью более общей проблемы. Все они исходят из традиции электронного описания кристаллов, в котором другие виды взаимодействий, не меньшие по порядку сил, связываются обычно с дефектами структуры, нежели с самой структурой.

В начале 90-х гг. в науке начинает преобладать обобщающе-интегрирующий подход, ориентированный на создание новой картины мира. Подчиняясь движению этого «маятника», мы приступили к разработке системного метода, позволяющего синтезировать накопленные теоретические и экспериментальные знания в целостное мировоззрение. Общенаучным результатом стало создание *голографической модели организации вещества*, объясняющей стационарное состояние и эволюцию природных и техногенных систем [5, 6]. Представление вещества и вещественных объектов пространственно-замкнутыми динамическими структурами основывается на использовании принципов римановой геометрии. Отождествление характеристических линий объектов геометрической интерпретации с силовыми линиями электромагнитного поля приводит к волновым принципам описания вещественных структур. Вещественные объекты являются результатом автоинтерференции локализованного электромагнитного поля, устойчивость которого имеет динамическую природу, а само вещество представляет собой динамическую голограмму. Образование связей между «частицами» имеет резонансную природу, и в пределах любого объекта кооперативная структура определяется ус-

ловиями когерентности основных и комбинационных осцилляций электромагнитных полей.

Прямым подтверждением возможности надатомных построек с неевклидовой метрикой являются фуллерены, которые соответствуют реальным кристаллам сферического пространства Римана. В силикатных системах с примесями оксидов железа нами экспериментально получены кольцевые структуры диаметром 10,5 и 2,5 мкм, продкорированные *глобулами нанометрового диапазона* магнетита. Каждое из этих колец является резонатором для теплового излучения. При нагреве образца в резонаторе возникают стоячие волны, которые формируют частоты субатомного упорядочения.

В голографической модели приобретают прозрачный смысл понятия электрического заряда и массы частиц, а также вскрывается резонансная природа взаимодействий и фазовых переходов. Модель использована в разработке концепции структурного порядка, основанной на наиболее общих законах естествознания – теории колебаний и волн, которая прошла инвариантно по всем этапам от классической механики до суперсовременных идей начала XXI столетия. Кристаллическая решетка и микроструктура твердого тела в голографической модели определяются не только поведением электрических зарядов, но и другими видами взаимодействий, свойственными пространственно-замкнутым динамическим структурам. Это обменные процессы, так или иначе связанные с магнитными свойствами, и механические, существующие как сами по себе, так и в силу теплового воздействия, колебательные моды. Эти взаимодействия с позиции голографической модели могут образовывать **собственные** когерентные структуры, поэтому структура может отвечать *трем типам когерентности: электрической, магнитной и механической*. За каждый тип когерентных структур (решеток) отвечает определенный вид элементарных возбуждений – это *электроны, магноны и фононы*. В целом выведено *семь типов структурной когерентности* конденсированных сред: три «чистых» – одинарных, три двойных или промежуточных и седьмой, объединяющий все три типа.

В приложении к наноминералогии голографический подход позволяет объяснить и прогнозировать процессы образования упорядоченных структур, резонансный характер переноса энергии и массы и другие явления. Показано, например, что для ионных кристаллов максимум плотности электрического заряда в некоторых проекциях совпадает с положением центров ионов. При этом в представлении голографической модели максимум плотности электрического заряда соответствует максимуму интерференционной интенсивности. Для ковалентных кристаллов этот максимум не совпадает с положением ионов и находится между ними. Стекла, например, не могут быть аморфными (в классическом понимании), в них действует фононный механизм упорядочивания структуры, что подтверждается при кристаллизации стекол.

В методологии экспериментальных работ и анализе результатов данной работы также использованы возможности голографической модели, которая востребована и находит все более широкое применение в кристаллографии, наноминералогии, материаловедении, геохимии, петрологии, геодинамике и геоэкологии.

Поскольку стабильная фаза (реальный кристалл) представляется в ней гармоническим волновым пространственно-замкнутым объектом с кооперативным характером химического взаимодействия, то процессы взаимодействия должны иметь резонансный характер. Конкретные механизмы проявления резонанса любых иерархий структуры (от нано- к микро-, мезо- и макроуровню) могут описываться различными способами. Новым является представление об управлении порядком структурообразования нано- и микроуровня структурами *более высокого* уровня (мезо- и макромасштабов). Квантовые принципы организации структур атомного уровня должны соответствовать структурообразующим факторам более высоких иерархических уровней. Они исследуются в рамках мезомеханики или теории фракталов.

Более продуктивен подход, использующий неевклидовы представления пространства. Он позволяет включить в точечные многообразия «элементарные» структурные «кубики» – прима-тела К.И. Чепижного и на следующем уровне – «критические тела» С.В. Руднева. Дефекты упаковки и зональность являются естественным свойством кристаллов. Изменение резонансных свойств кристалла или агрегата кристаллов под действием внешних полей, например при механическом нагружении, сопровождается перестройкой зональности, появлением субрешеток из высвобождающихся элементов-примесей, а также выпадением части дефектов упаковки в самостоятельную «фазу» типа отрицательных кристаллов, пор, трещин. Помимо этих форм дефектов, широко распространены дефекты динамической природы, к которым относятся, видимо, большинство дислокаций.

В большинстве случаев для решения задач пластичности и ударной прочности с использованием представлений голографической модели необходим учет *весьма слабых взаимодействий*. Любой реальный образец материала представляет собой совокупность иерархически соподчиненных пространственно-замкнутых структур, и практически все процессы имеют кооперативный резонансный характер. *Изоморфные примеси*, также влияющие на свойства, образуют собственные сверхрешетки, моделируя решетку матричной структуры. Голографическая модель устанавливает природу изоморфного вхождения и его пределы.

Особый случай, широко используемый в практике технической минералогии и не менее широко распространенный в естественных процессах, представляет *каталитическое управление процессами* образования и развития минеральных индивидов. Иногда такое управление редуцируют к влиянию поверхности атомов и частиц каталитического вещества. На самом деле здесь имеет место воздействие сильных структурированных полей, простирающихся далеко за пределы межфазных границ. Помимо собственно поверхностных резонансных структур, большое значение имеет структура внутренних полей фазы, образующей поверхность. Наиболее известными катализаторами являются соединения с ярко выраженными магнитными свойствами. Это элементы переходной группы (хром, никель, кобальт, железо, платиноиды, редкоземельные элементы, а также их молекулярные формы типа оксидов). Антиферромагнетизм их сохраняется при достаточно высоких температурах и проявляется в образовании структур, обусловленных обменным (спиновым)

взаимодействием. Структура этих полей имеет магнонную природу, благодаря чему и реализуются большие расстояния внешней структуры. Размеры внешнего упорядоченного поля достигают размеров порядка одного микрометра, и они способны принципиально изменить процессы упорядочения системы. Вследствие этого интенсивность образования и развития макромолекул, кристаллитов на поверхности катализаторов весьма высока. Более того, структурированное катализатором пространство позволяет реализовать структуры, которые невозможно получить даже в самых экзотических термодинамических условиях. Таким образом, в соответствии с логикой научных исследований голографическая модель не приводит к отмене или отрицанию известных подходов (синергетики, нелинейной динамики, макрокинетики), а лишь переводит их в разряд теорий для предельных или частных случаев.

В России и за рубежом к началу 90-х гг. все большим авторитетом начинают пользоваться синтетические минералы – β -волластонит (Vol) и гидроксиапатит (НА), в первую очередь, в медицине для костной хирургии. Начало было положено, наверно, в НИЛ кинетики минералообразования и кристаллофизики ТГУ. Установив минеральный состав костной и зубной ткани, ученые получили эти минералы (метасиликат кальция и гидрофосфат кальция) зольгельным способом. Существующая сегодня биокерамика разделяется: на инертную (например, ZrO_2 , Al_2O_3 и др.), поверхностно-активную (биостекла) и резорбируемую, т. е. растворимую или прорастающую костной тканью (апатит и трикальцийфосфат). Гидроксиапатит является структурным аналогом главной неорганической составляющей костной и зубной тканей. Этот минерал имеет тот же химический состав, сходные физико-механические свойства и, наконец, он обладает специфическим свойством – биологической совместимостью. Добавки наноигльчатого β -волластонита в соотношении к НА от 4:1 до 1:4 вводили для выбора оптимальных составов композитов с относительно низкой температурой спекания, что способствовало сохранению фазы НА. Без Vol гидроксиапатит при температуре выше $1250^\circ C$ начинает оплавляться, при этом теряет гидроксильную группу, и превращается в трикальцийфосфат. Еще один положительный эффект от присутствия β -волластонита связан с тем, что этот минерал обладает более высокими физико-механическими свойствами и выполняет роль фиброупрочнителя, потому повышает в целом прочность двухфазной биокерамики [7]. Полученные к 1995 г. экспериментальные результаты имеют правовую защиту, они прошли все стадии испытаний на животных и в итоге позволили убедиться в эффективности этого имплантата для больных сахарным диабетом [8, 9]. Масштабы проведенных исследований оказались достаточными для оформления двух докторских (в 1998 г.) и ряда кандидатских диссертаций. В США подобные исследования начались несколько позже. Там приоритет принадлежит Массачусетскому технологическому институту, где разработали нанокристаллический гидроксиапатит. Этот минерал применяют без добавок Vol в ортопедической хирургии взамен металлических протезов. С 2001 г. фирма Angstrom Medica Inc. начала производить для ортопедии структурные синтетические кости из НА на основе НТ.

За истекшее время в мире появилось много новых научных центров и новых разработок, особенно по ортопедической хирургии. В ТГУ и ИФПМ

СО РАН получены с использованием метода горячего прессования эффективные композиционные материалы системы $(ZrO_2)(Y_2O_3)$ – гидроксиапатит, у которых прочность на изгиб превышает 250 МПа [10]. В Испании ровно через два года (2010) настойчивый ученый Н. Гармендия защитила диссертацию о продлении жизни протезов до 150 лет. В настоящее время срок использования протезов не превышает 10–15 лет. Автор диссертации пришла к решению проблемы с помощью наноматериалов на стадии *синтеризации* – превращения нанопорошков в компактный твердый композит. Исходные материалы – модифицированный диоксид циркония (ZrO_2) и фуллереновые углеродные нанотрубки. Сам процесс синтеризации материала проводится в атмосфере аргона при температуре не выше 1300 °С в течение 1 ч.

Во многих странах наноматериалы применяются в ортопедической хирургии при переломах костей, разрывах связок, сухожилий, диабете, а также в стоматологии. В стоматологической практике широко внедряются фарфоровые массы и ситаллы для изготовления высокоэстетичных зубных протезов. На рынке известностью пользуются составы, полученные в Японии, Германии, США и др., а также стоматологические составы «Гамма» и ситаллы марки «Сикор» России. В качестве альтернативы нами разработаны составы костных имплантатов и составы всех слоев зуба (базисного, дентинового и поверхностной эмали) для зубных протезов из природного минерального сырья месторождений Сибирского региона. Новая отечественная керамика получила правовую защиту и клиническую практику [11, 12].

Дефицит hi-наноматериалов, в первую очередь, относится к новым поколениям техники, радиоэлектроники, режущих инструментов и новым, неуклонно расширяющимся отраслям науки и сферам производства. Так, проблема применения лопаток из оксидов для рабочего колеса реактивных газотурбинных двигателей и для изготовления направляющих сопловых лопаток ракетных реактивных двигателей активно обсуждается в печати, но она еще далека от своего решения. Нужны материалы, превосходящие специальные жаропрочные сплавы в определенных условиях службы по сочетанию комплекса свойств: высокотемпературной прочности, большей химической инертности, а также высокой теплопроводности. Именно комплекс этих свойств может обеспечить повышение КПД двигателей, работающих в крайне тяжелых условиях – при одновременных механических (включая динамические), химических и термических напряжениях.

Для создания сверхпрочной композиционной нанокерамики перспективной может быть третья структурная группа нанокомпозитных материалов. В связи с дефицитом и быстрым ростом потребления многих традиционных высокотемпературных конструкционных сплавов и металлов в 80-е гг. XX в. начинается прорыв в разработке неметаллических композиционных материалов для замены высокотемпературных металлосодержащих материалов. Известность получили патенты США № 135375, 41860234, 4256378, 4265968, 4397961 [13]. Нанокомпозиты, синтезируемые способом горячего прессования, с заданным коэффициентом линейного расширения, представлены свинец-боросиликатным стеклом (40–46 вес. % PbO , около 16 % B_2O_3 и около 28 % SiO_2) в смеси с β -сподуменом (46–49 вес. %), коллоидным кремнеземом (1–7 вес. %) и нановолокнами графита (40–70 объемных %).

№ 4158687, 4314852 [14]. Наноккомпозиты из боросиликатных и алюмосиликатных стекол с фибрами из карбида кремния (30–70 об. %), обладающие высокими значениями модуля упругости (400–700 МПа) до 700–1000 °С.

№ 3892583, 4324843 [15]. Многослойные композиты на основе широкого спектра стекол (алюмосиликатных с ZrO_2 до 5 вес. %, литиевоалюмосиликатных, магнийалюмосиликатных и их смесей) с трехосным (объемным) распределением волокон карбида кремния или графита (до 50 об. %). Патенты направлены на решение комплексных задач, включающих высокую прочность, высокие удельную поверхность разрушения и окисления при высоких температурах (до 1500 °С).

№ 4341826, 4353966, 4428763 [16]. Методы получения изделий с температурными свойствами до 1000 °С из наноккомпозитов на основе керамик и стекол боросиликатного, алюмосиликатного, литий-алюмосиликатного или существенно кварцевого состава с помощью нанопибр из стабилизированного высокотемпературного графита, карбида кремния или карбида алюминия. Причем использованы фибры: тканые, нетканые, короткие прерывистые или непрерывные, а также их различные сочетания.

Эти патенты и ряд других опубликованных результатов [17–19] начали реализовываться в коммерческих продуктах в виде фасонных изделий в медицине, производстве спортивных товаров и в различных областях современной техники для замены тяжелых жаропрочных металлов. Вместе с тем для новой техники они не совсем подходят по своим физико-механическим свойствам, в частности, по сопротивляемости упругим и ударным деформациям.

В материаловедении и физической геохимии сегодня начинается поиск составов и отработка способов получения наноструктур на основе химически чистого и структурно стабилизированного (однофазного) исходного сырья. Необходимы также специфические методы формования и спекания в специальных газовых средах. Без этого комплекса приемов трудно получать материалы с не существовавшими ранее сочетаниями физико-химических свойств. Анализ технических заданий, полученных НИИ к наноматериалам для техники нового поколения, позволяет сформулировать ряд основных требований к их свойствам: 1) высокая теплопроводность – на уровне металлов – порядка 300 Вт/(м·К); 2) температурный коэффициент линейного расширения λ на уровне $3-7 \cdot 10^{-6}$ К; 3) плотность керамики почти в два раза меньше, чем у металла, не более 4 г/см³; 4) высокая температура плавления, более 2200 °С; 5) предел прочности при изгибе не менее 300–600 МПа; 6) способность к деформации порядка 1–2 %; 7) коррозионная и эрозионная устойчивость при высоких температурах в агрессивных средах и на воздухе.

Начальный этап заключался в проведении работ по модификации и армированию метасиликатных мономинеральных стеклокристаллических материалов – ситаллов класса «сикам». Оксидные волокна сиалонов имеют высокую термомеханическую стабильность, но совсем незначительно улучшают свойства композитов. Объясняется это их достаточно высоким химическим сродством с составом матрицы. На границе раздела матрица-волокно происходят реакции обмена с возникновением сильных связей, потому оксидные волокна перестают быть армирующими. Проблема решаемая, в первую оче-

редь, с помощью покрытия волокон полимерными пленками либо наночастицами модифицирующей добавки. Но двойная шликерная технология экономически не совсем рентабельна.

Наиболее приемлемыми представляются системы с оксидами высокоогнеупорных металлов. Обычно в материаловедении наиболее эффективны однокомпонентные *однофазные* системы, обладающие наибольшей химической инертностью. К огнеупорным оксидам относятся: Al_2O_3 , MgO , BeO , CaO , ZrO_2 , ThO_2 , UO_2 , CeO_2 . В отличие от других материалов, получаемых по керамической технологии (металлокерамик, ферритов, титанатов, керметов и др.), эти оксиды выдерживают без расплавления длительный нагрев (и под нагрузкой) в интервале температур 1770–2000 °С и более. Широко известно успешное применение высокоогнеупорных оксидов в качестве жаропрочных покрытий в составе керметов. Изделия из плотной оксидной керамики применяют в вакуумной и электронной технике, в качестве резцов для обработки металлов, фильер и т. д.

Анализ публикаций показал, что среди оксидов наиболее перспективен диоксид циркония. Уникальное свойство ZrO_2 – это высокая электропроводность (при $T > 1200$ °С), наибольшая среди высокоогнеупорных оксидов. В зависимости от условий эксплуатации некоторые из оксидов (ZrO_2 , ThO_2 и др.) могут быть использованы и при температуре службы, превышающей 2000 °С. Другие лимитирующие свойства пока являются предметом теоретических и экспериментальных исследований.

Двуокись циркония ZrO_2 в природе встречается в виде бадделеита, содержащего 80–90 % ZrO_2 , эвдиалита и других минералов, но наибольшее практическое значение имеет циркон $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$. В промышленности ZrO_2 получают путем пиро- и гидрохимической переработки Zr-содержащих руд с последующим прокаливанием при 800 °С для удаления летучих компонентов. Получаемый продукт всегда содержит некоторое количество трудноотделимой HfO [20]. Техническая ZrO_2 в своем составе имеет около 97,5 % $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}$, особо чистая – до 99,5 % ZrO_2 . Последнюю получают с помощью особых технологических приемов, таких как специальная очистка или химическим зольгельным способом.

Система $\text{Zr} - \text{O}$ исследуется со середины 50-х гг. прошлого века в США и с 60-х – в бывшем СССР. Температура плавления ZrO_2 (2687 °С) впервые определена в 1932 г. (P. Clausing), и затем многими уточнялась. Как видно из диаграммы (рис. 1), в системе $\text{Zr} - \text{O}$ имеется несколько фаз: α - и β -твердые растворы кислорода и циркония с широкой областью гомогенности. Диоксид циркония в чистом виде (без присадок стабилизаторов) существует в трех модификациях: низкотемпературная *моноклинная* модификация, имеющая искаженную структуру флюорита; *тетрагональная* и *кубическая* – стабильная при наиболее высоких температурах (1900–2700 °С). Моноклинная ZrO_2 имеет плотность 5,68 г/см³, при нагревании до 1040–1080 °С испытывает полиморфное превращение в тетрагональную фазу (плотность 6,1 г/см³), которое заканчивается при 1180 °С. Этот процесс является обратимым, происходит по мартенситному механизму, бездиффузионно. При охлаждении осуществляется гистерезис превращения ZrO_2 . Моноклинная форма появляется при 967 °С,

а тетрагональная исчезает при 750 °С. Все превращения ZrO_2 протекают сравнительно быстро, при этом интервал превращения уменьшается с повышением чистоты диоксида циркония. Полиморфы минералов характеризуются разными значениями энтропии структурно-физических свойств. Чем выше P - T поле устойчивости полиморфа, тем ниже его энтропия, но выше плотность, твердость и энергия межатомных связей. Вместе с тем важно, что *обратимые* полиморфные превращения ZrO_2 сопровождаются изменением *объема* примерно на 7 %, что приводит к растрескиванию и разрушению изделий из нее.

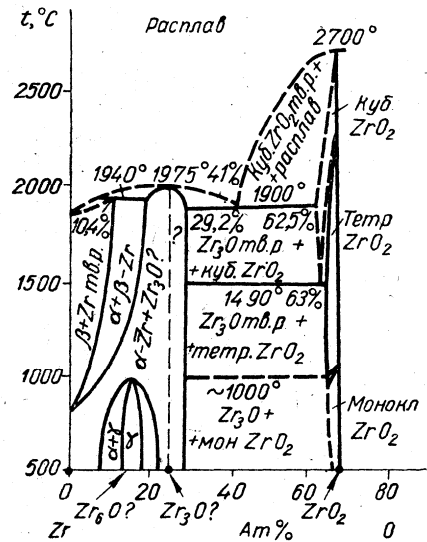


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Zr–O [21]

Переход метастабильной фазы в стабильную связан с преодолением энергетического барьера, который существенно меньше, если превращение происходит постепенно, путем зарождения и последующего роста в ней агрегатов новой фазы. Барьер преодолевается за счет тепловых флуктуаций. Если вероятность этих флуктуаций мала, то нестабильная фаза может длительное время существовать вместе со стабильной. Для исключения механических деформаций применяют стабилизирующие добавки. В присутствии некоторых оксидных добавок (HfO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 , CaO , MgO , Sc_2O_3 и др.) тетрагональная модификация при температуре более 1500 °С постепенно переходит в кубическую. Последняя имеет структуру типа флюорита и образует с этими оксидами твердые растворы в широком интервале концентраций.

Кубическая модификация представляет собой твердый раствор оксидной добавки в диоксиде циркония, стабилизирующей структуру последнего.

Стабилизированная модификация ZrO_2 остается кубической при всех температурах, при сохранении оптимальной концентрации и структуры твердого раствора с оксидной добавкой. Наиболее изученные и доступные стабилизаторы – ThO_2 (рис. 2), а также Sc_2O_3 , HfO_2 , CaO , MgO и Y_2O_3 . Стабилизированная ZrO_2 характеризуется низкой теплопроводностью, в разы меньшей,

чем у Al_2O_3 (рис. 3). Это обеспечивает высокое качество высокотемпературных теплоизоляционных материалов с объемной массой 2,5–2,7 г/см³.

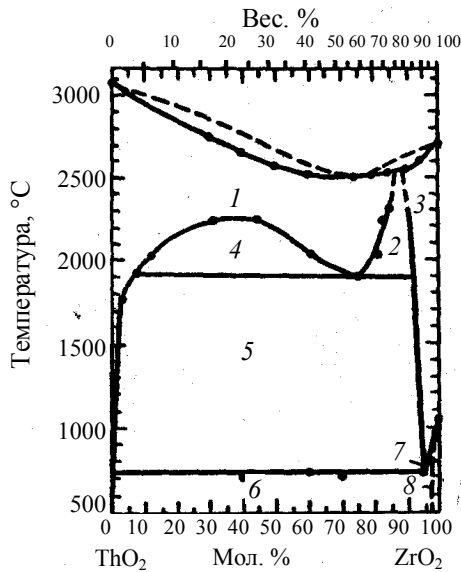


Рис. 2. Твердые растворы в системе $\text{ThO}_2 - \text{ZrO}_2$: 1 – кубическая; 2 – кубическая + тетрагональная; 3 – тетрагональная; 4 – две кубические; 5 – кубическая + тетрагональная; 6 – кубическая + моноклинная; 7 – тетрагональная + моноклинная; 8 – моноклинная [22]

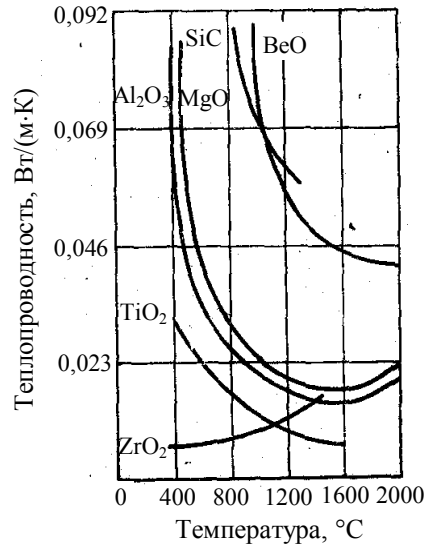


Рис. 3. Зависимость теплопроводности плотных материалов из высокоогнеупорных оксидов от температуры [23]

Предприняты попытки поиска критериев образования таких кубических твердых растворов и механизмов дестабилизации ZrO_2 . Экспериментально доказано, что после 47 температурных циклов между 870 и 1100 °С частично стабилизированная ZrO_2 становится существенно дестабилизированной, тогда как при тех же условиях образцы полностью стабилизированной ZrO_2 оставались полностью стабилизированными даже после 100 циклов [21]. Другие ученые установили, что образцы ZrO_2 , содержащие всего 0,12 % общих примесей, включая гафний, не дестабилизируются даже после 400 термических циклов между 870 и 1150 °С. В то же время образцы ZrO_2 низкой чистоты дестабилизируются при этих условиях, даже если они были полностью стабилизированными [Там же].

Существенными условиями, определяющими формирование заданных наноструктур и материалов с теоретической плотностью, в целом являются вид, количество и распределение добавки, а также ее химическая активность. В последнее время много внимания уделяется изучению добавок, которые с основным оксидом не взаимодействуют, а образуют эвтектический расплав, что создает благоприятные условия для процесса спекания и ограничения рекристаллизации. В этой роли может выступать, исходя из имеющихся диаграмм состояния, оксид алюминия. Такая добавка действует эффективно при условии ее наиболее равномерного распределения по объему шихты или по

границам зерен, что достигается при длительном измельчении частиц до 1–3 мкм [24, 25].

Разрабатываются компьютерные модели континуальной микродинамической модели и аналитические молекулярно-динамические модели статистической механики [26–28]. Эти исследования являются эффективным подходом для моделирования процессов формирования наноструктур и для прогнозирования их уникальных физико-механических свойств. Но поскольку неизвестны значения эффективных зарядов на атомах металлических элементов в этих твердых растворах, нет серьезных удовлетворительных результатов с позиции физической химии. Это доказывает, что физическая химия двуокиси циркония и ее соединений, а также и низших его окислов очень сложна.

Тем временем в материаловедении все большее практическое значение приобретают кубические твердые растворы MgO, CaO и Y₂O₃ в ZrO₂, которые при охлаждении частично разлагаются. Разложение обусловлено механическими напряжениями за счет присутствия нестабилизированной формы. Однако позднее было установлено, что при $T < 1545$ °C кубические твердые растворы CaO в ZrO₂ нестабильны и могут сохраняться лишь по кинетическим причинам. Еще легче разлагаются кубические твердые растворы MgO в ZrO₂, хотя и они при сравнительно быстром охлаждении могут быть сохранены ниже 1473 °C. В системе ZrO₂ – Y₂O₃ – In₂O₃ установлены твердые растворы, богатые ZrO₂ и имеющие кристаллическую структуру *флюорита*. Примеси Y₂O₃ и In₂O₃ образуют обширную область твердых растворов с кубической *объемно-центрированной* решеткой. В тройной системе MgO – CaO – ZrO₂ обнаружены тройные твердые растворы кубической сингонии, содержащие от 80 до 95 мол. % ZrO₂ при любом соотношении MgO : CaO.

В системе ZrO₂ – Y₂O₃ – CeO₂ в субсолидусной области около угла ZrO₂ присутствуют твердые растворы из всех полиморфных фаз (моноклинной, тетрагональной и кубической с флюоритовой решеткой). Граница, отделяющая это многофазное поле от монофазного с флюоритовой кристаллической структурой, определяется очень четко. Граница с полем, примыкающим к углу Y₂O₃, где сосуществуют в составе твердого раствора кубическая флюоритовая и кубическая *объемно-центрированная* фазы (рис. 4), определена не совсем четко (Форестье и др., 1969).

Именно на этих результатах начались технологические исследования получения керамики и огнеупоров из двуокиси циркония.

Диоксид циркония обладает слабокислыми свойствами. При низких температурах он хорошо сопротивляется воздействию различных восстановителей. ZrO₂ проявляет инертные свойства: до 2000 °C он не реагирует на расплавленные металлы, силикаты, стекла, полевые шпаты и кремнезем. Растворы щелочей и карбонатов, а также кислот (за исключением концентрированной H₂SO₄ и HF) на ZrO₂ не действуют. Эти особенности все больше привлекают исследователей, и поэтому растет число работ по вовлечению в систему Zr – O других оксидов и более сложных веществ [30–32].

Была исследована система: в разной степени стабилизированный ZrO₂ – β-воластонит (природный и синтетический трансволастонит), нановолокна на основе оксидов и нитридов алюминия и кремния. Основная зада-

ча – разработка технологических параметров и получение композиционных НМ с повышенной сопротивляемостью упругим и ударным деформациям. Нановолокна разного состава и природы, а также наноразмерные фракции оксидов разного состава из группы сиалонов вводятся в систему с ZrO_2 для выбора оптимальных стабилизирующих, каталитических и структурообразующих добавок, позволяющих устранить недостатки композитов, сдерживающие их использование.

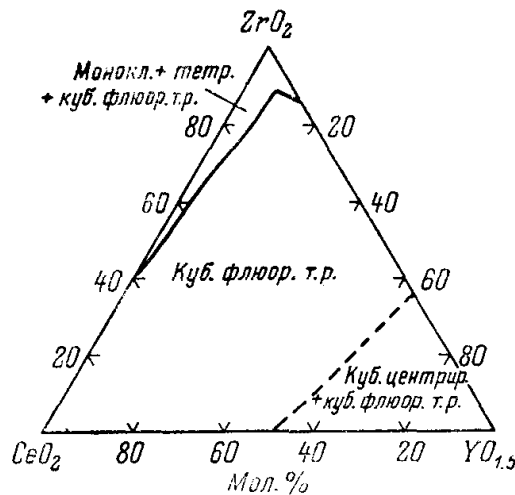


Рис. 4. Диаграмма фазовых соотношений системы $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ в субсолидусной области [29]

С позиции голографической модели воздействие на структуру композита изоморфных и прочих примесей носит резонансный характер, что находит применение в технологиях управления свойствами наноматериалов. Механизм воздействия сторонних полей во многом определяется их частотным спектром и степенью временной и пространственной когерентности. Существует обширная классификация полевых взаимодействий. В предельных случаях полевые воздействия могут определяться чисто электрическим, магнитным или механическим компонентом, но, как правило, имеет место электромагнитное взаимодействие.

Для данной системы можно выделить два класса взаимодействий. Первый – когда в спектрах внутреннего и стороннего поля есть совпадающие или близкие частоты либо совпадают гармоники частот или комбинационные частоты. Второй класс взаимодействий имеет место, когда внешние поля меняют параметры внутреннего поля таким образом, что изменение собственного спектра матрицы возбуждает структурную перестройку необратимого характера. Для первого класса в пределе имеются две волны с противоположными направлениями распространения. В суммарном поле возникают компонента стоячей волны и пространственная когерентная структура с параметром порядка, определяемым длиной волны резонансного внешнего поля.

Причины дестабилизации и хрупкого разрушения нанокерамики заключаются в избыточном давлении на кубические фазы в результате объемного изменения в ZrO_2 , сопровождающего моноклинно-тетрагональную инверсию нестабилизированной части ZrO_2 . Эффект сжатия наночастиц кубических полиморфов является спусковым механизмом для начала диффузии ионов из твердого раствора на основе ZrO_2 в пограничные интерстициальные фазы с формированием продуктов обменно-реакционного взаимодействия на контакте фаз матрицы и армирующих компонентов. С позиции нелинейной механики это процесс кинетического неравновесного перехода диссипативной структуры в состояние равновесия, который сопровождается скачкообразным изменением термодинамических параметров.

Перспективными материалами для новой техники (по промежуточным результатам) представляются наноконкомпозиты направленного синтеза на основе частично стабилизированного диоксида циркония с тонкодисперсными порошками Al_2O_3 и других сиалонов, а также фракциями игольчатого wollastonита без покрытий или с предварительным покрытием, например, метакрилоксисиланом или наночастицами диоксида циркония. Проведение этих исследований способствует расширению номенклатуры наноконкомпозитов за счет выделения наноструктур с виртуальным уровнем когерентности, а также структур, правильность которых не соответствует классической, построенной по симметричным соображениям для решеток из плоских поверхностей. В рамках голографической модели в стабильном состоянии кристаллических фаз возбуждены лишь низшие моды колебаний. Внешнее поле приводит к изменению собственного частотного спектра, причем практически всегда это спектры с ограниченным числом мод. Возбуждение внешних гармоник и взаимодействие набора колебаний (стоячих волн) представляют собой бегущую нерегулярную волну. Такого рода механизмы ответственны за миграцию дефектов на границы зерен фаз либо, наоборот, миграцию их в объем. Тренд движения зависит от характера набора типов колебаний. Если резонансные свойства зерен таковы, что может возбуждаться только небольшое число низших мод (например, в ряде новых наноконпозиционных материалов), то внешние воздействия сопровождаются структурной перестройкой, характерной для *пластичных структур*. В случае материалов с широким спектром упругих колебаний (например, стеклообразных) возбуждение последних при внешних воздействиях сопровождается образованием фурье-импульса с напряженностью, пропорциональной числу мод, и мощностью, способной вызывать катастрофическую перестройку структуры, в том числе в виде трещин. При этом положение трещин в кристалле соответствует положению максимумов смещений в низшей моде продольных колебаний либо линий «узлов» более высоких мод при поперечных колебаниях, т. е. линиям, где относительные смещения соседних пучностей достигают максимума.

Таким образом, нанотехнологическая революция, охватившая мировое сообщество, в значительной степени обязана успехам физической геохимии и экспериментальной минералогии, которые в сибирской школе геологов связаны с именем профессора И.К. Баженова. Реализация идей профессора

И.К. Баженова позволила на современном уровне развить концепцию В.И. Вернадского о пространстве и симметрии [35].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Наноминералогия*. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / отв. ред.: акад. Н.П. Юшкин, А.М. Асхабов, В.И. Ракин. – СПб. : Наука, 2005. – 581 с.
2. *Минералогическая интервенция* в микро- и наномир // Матер. Междунар. минер. семинара. – Сыктывкар. – 9–11 июня 2009. – 548 с.
3. *Мананков, А.В.* Современное материаловедение и нанотоксикология / А.В. Мананков // Новые технологии и применения биокерамики в восстановительной медицине. – Томск, 2010. – С. 107–117.
4. *Lewitt, S.R.* High Strength Graphite Fibre –LAS / S.R. Lewitt // J. Mater. Sci. – 1973. – V. 8. – P. 793–806.
5. *Локтюшин, А.А.* Пространственно-замкнутые динамические структуры / А.А. Локтюшин, А.В. Мананков. – Томск : Изд-во ТГУ, 1966. – 123 с.
6. *Мананков, А.В.* Основные направления развития геодинамики / А.В. Мананков, А.А. Локтюшин // Проблемы геодинамики и минерагении Южной Сибири. – Томск : ТГУ, 2000. – С. 5–14.
7. *Керамические стоматологические материалы* из минерального сырья Сибирского региона / А.В. Мананков, С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев [и др.] // Основные проблемы охраны геологической среды. – Томск : Изд-во ТГУ, 1995. – С. 175–178.
8. *Резорбируемая биологически активная керамика* / А.В. Мананков, В.М. Яковлев, С.И. Старосветский [и др.] // Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия. Матер. 2-го Междунар. симпозиума. – Сыктывкар, 1996. – С. 137–139.
9. *Старосветский, С.И.* Взаимосвязь различных материалов с керамическим покрытием / С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев, А.В. Мананков // Сверхэластичные медицинские материалы и имплантаты с памятью формы в медицине. Материалы Международной конференции. – Томск, 1998. – С. 397.
10. *Буякова, С.П.* Свойства, структура, фазовый состав и закономерности формирования пористых наносистем на основе ZrO_2 : автореф. дис. ... докт. техн. наук ; ИФПМ СО РАН, ТГУ. – Томск, 2008. – 31 с.
11. *Пат. 2108069.* Способ получения материала для костного имплантата / А.В. Мананков, С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев, В.М. Яковлев. – Приоритет 09.04.1996.
12. *Пат. 2109493.* Зубной имплантат / С.И. Старосветский, М.А. Звигинцев, А.В. Мананков [и др.]. – Приоритет 09.08.1996.
13. *Pat. US № 4397961.* A glass composition adapted to bonding graphite fiber / Snitzer, al et. – 09.08.1983.
14. *Pat. US № 4314852.* Silicon carbide fiber reinforced glass composites / John J. Brennan al et. – 09.02.1982.
15. *Pat. US № 4324843.* Continuous length silicon carbide fiber reinforced ceramic composites / John J. Brennan al et. – 13.04.1982.
16. *Pat. US № 4428763.* Transfer molding method of producing fiber reinforced glass matrix composite articles / Layden. – 31.01.1984.
17. *Katz, A.P.* Structural Ceramics Program at AFWAL Materials Lab. / A.P. Katz, R.J. Kerans // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1988. – V. 68. – № 2. – P. 1360–1366.
18. *Prewo, K.M.* Fiber-Reinforced Ceramics New Opportunities for Composite Materials / K.M. Prewo // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1989. – V. 68. – № 2. – P. 395–400.
19. *Саркисов, П.Д.* Стекла и ситаллы, армированные поликристаллическими волокнами / П.Д. Саркисов, В.В. Будов // Стекло и керамика. – 1993. – № 9–10. – С. 16–19.
20. *Черепанов, А.М.* Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов / А.М. Черепанов, С.Г. Тресвятский. – М. : Металлургия, 1964. – С. 253–299.
21. *Бережной, А.С.* Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – Киев : НД, 1970. – 456 с.
22. *Новая керамика* / под общ. ред. акад. П.П. Будникова. – М. : Стройиздат, 1969. – 312 с.

23. Горлов, Ю.П. Огнеупорные и теплоизоляционные материалы / Ю.П. Горлов, Н.Ф. Еремин, Б.У. Седунов. – М. : Стройиздат, 1976. – 192 с.
24. *Высокопрочная керамика* из тетрагонального диоксида циркония / С.Ю. Плинер, Д.С. Рутман, А.А. Дабижа [и др.] // Огнеупоры. – 1986. – № 9. – С. 19–20.
25. Лукин, Е.С. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / Е.С. Лукин, Н.А. Попова, Н.И. Здвижкова // Стекло и керамика. – 1993. – № 9–10. – С. 25–29.
26. Скрипняк, В.А. Влияние структурной неоднородности керамики на откольную прочность и сопротивление высокоскоростной деформации / В.А. Скрипняк, Е.Г. Скрипняк, Т.В. Жукова // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 8. – С. 98–102.
27. Псахье, С.Г. О нелинейном механизме переноса энергии фронтом возмущения при локальном высокоэнергетическом нагружении / С.Г. Псахье, К.П. Зольников, И.А. Костин // ПЖТФ. – 2002. – Т. 28. – Вып. 2. – С. 30–36.
28. Псахье, С.Г. Молекулярно-динамическое исследование формирования наноструктур и их поведения в условиях внешнего воздействия / С.Г. Псахье, К.П. Зольников, И.С. Коноваленко // Синтез и свойства нанокристаллических и субструктурных материалов. – Томск : ТГУ. – С. 146–180.
29. *Диаграммы состояния силикатных систем*. Справочник. Выпуск четвертый. Тройные окисные системы / В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова [и др.]. – Л. : Наука ЛО, 1974. – 514 с.
30. *Прикладная синергетика*, фракталы и компьютерное моделирование структур / под ред. А.А. Оксогова. – Томск : ТГУ, 2002. – 384 с.
31. *Синтез и свойства нанокристаллических и субструктурных материалов* / под ред. А.Д. Коротаева. – Томск : ТГУ, 2007. – 368 с.
32. *Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры*, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии / отв. ред. Н.Н. Коваль. – Томск : Изд-во НТЛ, 2008. – 324 с.
33. Вернадский, В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения / В.И. Вернадский. – М. : Наука, 1987. – 339 с.