

М. О. Сенина (✉), Е. В. Журба, к. т. н. Д. О. Лемешев, Н. А. Попова

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.762.36-492.2:546.681-31

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И ДОБАВКИ ОКСИДА ГАЛЛИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПОРОШКА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

Рассмотрена перспектива применения алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) для создания оптически прозрачной керамики. Исследованы параметры получения порошка-прекурсора, а также порошка АМШ. Показано влияние температуры синтеза и добавки оксида галлия на свойства порошка.

Ключевые слова: прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагнезиальная шпинель, синтез шпинели, спекающая добавка, оксид галлия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует высокий спрос на качественные керамические материалы для различных областей применения, в которых помимо высоких показателей механических свойств необходима частичная или полная прозрачность в заданном спектральном диапазоне. Особенно возрос интерес к разработке прозрачных бронематериалов для военных и гражданских целей. Очень актуальной является проблема поиска новых материалов, которые могут быть использованы для изготовления пулестойких окон военной и гражданской авиационной техники и авиатехники, деталей средств индивидуальной бронезащиты (шлемов и бронешитов), окон банков и офисов [1]. Кроме противопульной и противоосколочной стойкости, прозрачная броня должна обладать необходимым уровнем оптических свойств, определенной живучестью, при пробитии поражающим средством давать минимум вторичных осколков и при этом быть как можно легче [2].

Керамика занимает лидирующие позиции на рынке новых и перспективных бронематериалов, что обусловлено ее высоким потенциалом. Керамические материалы обладают более высокими защитными качествами, чем металлическая броня того же веса: чрезвычайно высокой твердостью и малой плотностью в сочетании с низкой ударной вязкостью. Керамические материалы не создают потенциально опасных осколков при разрушении и по работоспособно-

сти и удельной защищающей способности превосходят даже стали и титан [3]. Многие прозрачные керамические материалы являются монокристаллами, выращенными из расплава или с помощью плазмохимических процессов. Однако ростовая технология и методы обработки монокристаллов являются дорогостоящими, что в значительной степени ограничивает объем их производства и, следовательно, область применения. Замена монокристаллических материалов на поликристаллические решает большинство этих проблем благодаря аналогичным механическим, химическим и термическим свойствам. Преимуществом поликристаллических материалов также является возможность изготовления изделий различных форм и размеров. По этой причине наблюдается тенденция к повышению объема производства поликристаллической прозрачной керамики, которая расширяет области ее применения [4].

Сравнительная характеристика физических свойств некоторых керамических материалов представлена в таблице.

На сегодняшний день прозрачная поликристаллическая керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления прозрачной брони. Прежде всего, ее преимущество связано с изотропностью структуры, так как кубическое строение решетки позволяет избежать рассеивания света из-за отличия в показателях преломления по осям кристалла, и, как следствие, постоянным светопропусканием до 92 % в видимой области спектра, а также более простым способом получения по сравнению с технологией выращивания монокристаллов из расплава. Керамика $MgAl_2O_4$ имеет значительное преимущество перед AlON



М. О. Сенина
E-mail: snnmarina@rambler.ru

Физические свойства некоторых керамических материалов [1]

Материал	Предел прочности при изгибе, МПа	НК, кг/мм ²	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К
Алон	300	1950	323	3,68	2425
Сапфир	700	1500–2200	345–386	3,98	2300
Y ₂ O ₃	150	720	174	5,03	2430
Шпинель	100–200	1400	273	3,58	2400
ИАГ	200–250	1215	300	4,55	1950
ZrO ₂	210	1100	180–200	6,52	2128

вследствие большей доступности исходных порошков и меньшей температуры горячего изостатического прессования, в процессе которого происходит спекание [2].

Одно из главных мест в технологии шпинельной керамики занимает предварительный синтез шпинели, без которого невозможно спекание материала до высокоплотного состояния.

На всех этапах технологии наблюдается явление наследования структуры предыдущей фазы последующей. При росте кристаллов в керамике распределение их по размерам во всех случаях остается подобным распределению частиц по размерам в исходном порошке.

На процесс шпинелеобразования влияет ряд факторов: химический состав и дисперсность исходных порошков, вид примесей или специально введенных добавок и т. д. Скорость шпинелеобразования и количество образующейся шпинели при синтезе в значительной мере определяются чистотой исходных компонентов и однородностью смеси. Наличие примесей сильно замедляет процесс образования шпинели [5]. С целью увеличения энергоэффективности в современных технологиях предпочтение отдается низкотемпературным методам получения материалов. Осаждение из водных растворов является наиболее производительным и простым методом, не требующим значительных энергозатрат. Также преимуществами являются полнота протекания реакции и относительно короткое время процесса. Метод совместного осаждения наиболее часто применяется при синтезе порошков АМШ. В качестве прекурсоров для синтеза исходных оксидов применяются различные соли алюминия и магния.

Целью работы являлось получение порошка АМШ методом соосаждения с последующей термообработкой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовались соли Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃·6H₂O, MgCl₂·6H₂O, AlCl₃·6H₂O и раствор аммиака в качестве осадителя. Высокодисперсные порошки двойного гидроксида магния-алюминия строго стехиометрического состава, являющиеся прекурсорами АМШ, получены обратным химическим соосаждением из растворов солей при распылении в раствор аммиака.

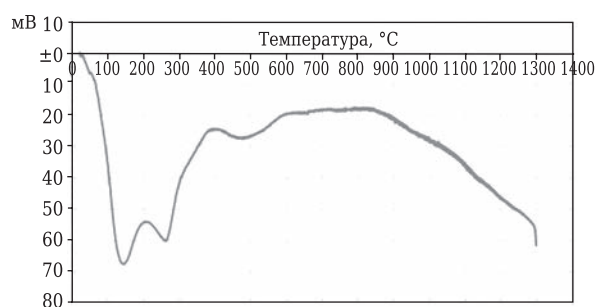


Рис. 1. ДТА осажденного порошка

Важным параметром является температура синтеза. По литературным данным [5], образование шпинели начинается при 397–497 °C. Однако образовавшаяся шпинель находится при этом в высокодисперсном, почти аморфном состоянии. Хорошая кристаллизация шпинели наблюдается при температуре синтеза 697–897 °C. С целью определения температуры термообработки проводился дифференциально-термический анализ (ДТА). По результатам ДТА (рис. 1) процесс шпинелеобразования начинается при 390 и заканчивается при 870 °C, что согласуется с литературными данными [5]. В дальнейшем при получении шпинели прекурсор прокаливали в диапазоне 800–1200 °C. Для определения полноты фазообразования проводили рентгенофазовый анализ.

Одним из важных вопросов керамической технологии является снижение температуры спекания материала. При этом конечные свойства изделия не должны ухудшаться. Эффективным способом снижения температуры является введение спекающих добавок. Важную роль при этом играет выбор материала добавки и способ его введения в состав шихты.

Керамические материалы, состоящие из кристаллов с кубической решеткой, могут достигать высокой прозрачности в видимой области спектра. Поскольку Ga₂O₃ является одним из немногих оксидов, образующих с MgAl₂O₄ кубический твердый раствор, перспективным является использование данной добавки для получения керамики, обладающей высокими оптическими и физико-механическими свойствами. В настоящем исследовании добавку в виде соли галлия (Ga(NO₃)₃·8H₂O) в количестве 1

и 5 мол. % вводили в прекурсор АМШ, полученный осаждением хлоридов магния и алюминия при помоле в планетарной мельнице. Для определения температуры синтеза проведен ДТА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При осаждении нитратов магния и алюминия был получен аморфизированный порошок, активный к спеканию, что благоприятно сказалось на дальнейшем синтезе шпинели. Данные микроскопического анализа порошка-прекурсора показаны на рис. 2. Частицы имеют форму пластинок размером 100–300 мкм. Для синтеза шпинели полученный прекурсор прокаливали в диапазоне 800–1200 °С. Для определения полноты фазообразования проводили РФА. Для порошков, обожженных при температурах ниже 1000 °С, наблюдается образование фазы шпинели. Однако шпинелеобразование проходит не полностью, о чем свидетельствует наличие посторонних фаз, в то время как при температурах выше 1000 °С происходит образование чистой фазы АМШ. Структура порошков, полученных при 1000, 1100 и 1200 °С, показана на рис. 3.

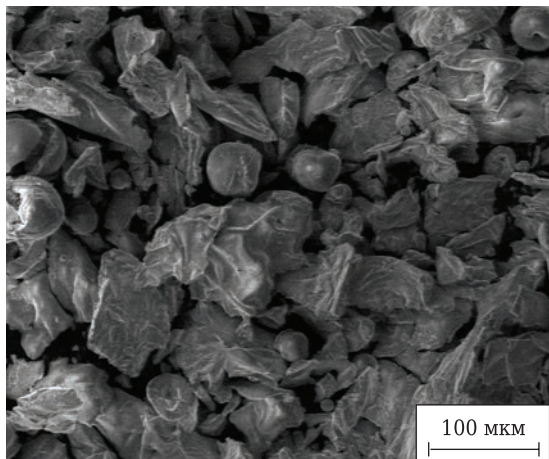


Рис. 2. СЭМ-изображение микроstructures порошка-прекурсора

При получении прозрачной керамики имеет значение размер кристаллов исходного порошка. На процесс получения значительно влияет изменение размера частиц от 1 до 10 мкм, а увеличение размера кристаллов >10 мкм не имеет особого значения: прозрачную керамику можно получить из порошка с размером частиц как 10, так и 100 мкм [6].

При температуре синтеза 1000 °С частицы имеют преимущественно пластинчатую форму, но их значительная часть не имеет четкой геометрии, что свидетельствует о неполноте прохождения процесса кристаллизации. Следовательно, синтез необходимо проводить при более высокой температуре. Порошки, полученные при 1100 и 1200 °С, не имеют значительных отличий в структуре. Частицы имеют форму пластинок размером 20–100 мкм. Также встречаются сферолиты размером около 40–50 мкм.

Авторами работы [7] проведен ДТА прекурсора с добавкой оксида галлия, результаты которого показаны на рис. 4.

В качестве температуры синтеза АМШ для состава, содержащего 1 мол. % Ga_2O_3 , выбрали 790 °С, для состава, содержащего 5 мол. % Ga_2O_3 , — 825 °С, что ниже температуры синтеза порошка, не содержащего данной добавки.

Для синтеза твердых растворов Ga_2O_3 в $MgAl_2O_4$ проведена термообработка порошков при соответствующих температурах. Термообработанные порошки были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и РФА. Данные РФА (рис. 5) подтверждают образование монофазных кубических твердых растворов при обеих концентрациях введенной добавки.

По данным СЭМ (рис. 6) полученные дисперсные порошки состоят из частиц неправильной пластинчатой формы, что может благоприятно влиять на спекание до высокоплотного состояния.

Таким образом, порошок АМШ, полученный методом обратного соосаждения, является

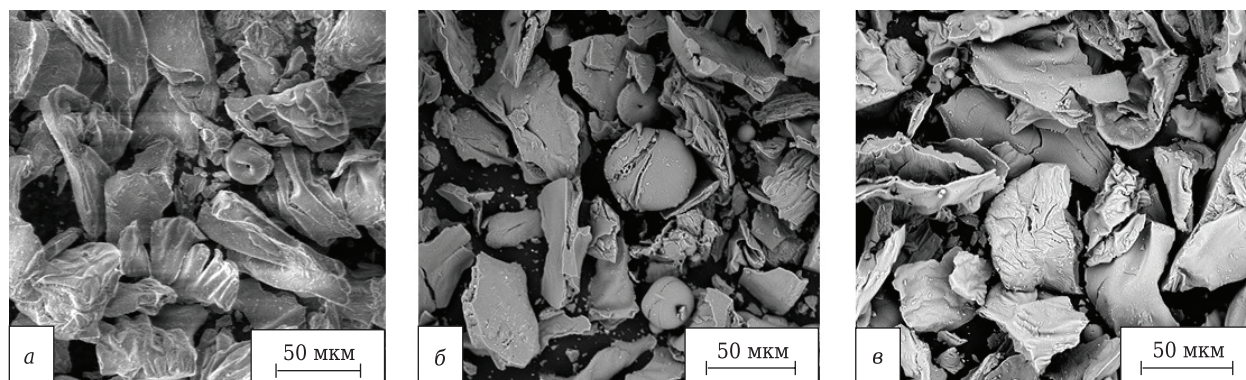


Рис. 3. СЭМ-изображение микроstructures порошков шпинели, полученных при 1000 (а), 1100 (б) и 1200 °С (в)

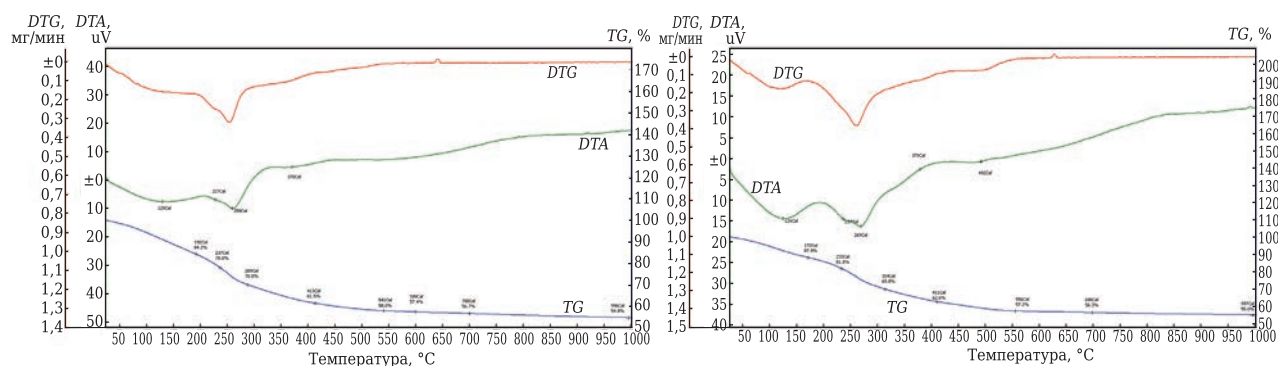


Рис. 4. Термогравиметрические и дифференциально-термические кривые состава, содержащего 1 (а) и 5 мол. % Ga_2O_3 (б)

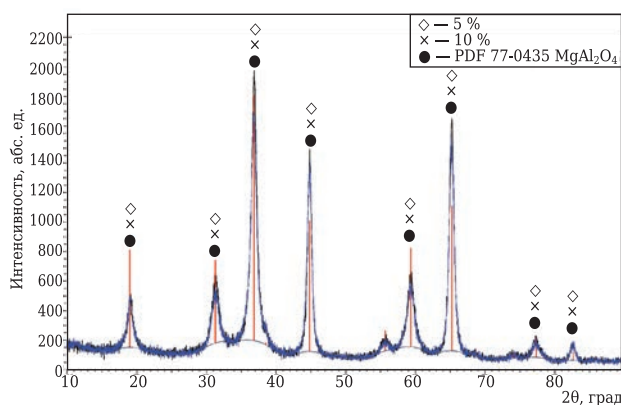


Рис. 5. Дифрактограммы твердых растворов Ga_2O_3 в MgAl_2O_4

ся перспективным материалом для создания прозрачной керамики. Кроме того, при синтезе порошков АМШ целесообразно использование спекающих добавок, в частности оксида галлия.

Библиографический список

1. Suárez, M. Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials / M. Suárez, A. Fernández-Camacho, R. Torrecillas, J. L. Menéndez // *Sintering of Ceramics — New Emerging Techniques*. — 2012. — P. 527–552.
2. Легкие баллистические материалы ; под ред. А. Бхатнагара. — М. : Техносфера, 2011. — 392 с.
3. Пронин, А. И. Повышение эффективности обработки за счет использования режущего инструмента, оснащенного упрочненными пластинами из сверхтвердых материалов и режущей керамики / А. И. Пронин, В. В. Мыльников, И. И. Рожков // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. — 2013. — № 10-3. — С. 377–380.
4. Patel, P. J. Transparent armor / P. J. Patel, G. A. Gilde, P. G. Dehmer, J. W. McCauley // *The AMPTIC Newsletter*. — 2000. — Vol. 4, № 3. — P. 1–6.
5. Выдрик, Г. А. Прозрачная керамика / Г. А. Выдрик, Т. В. Соловьева, Ф. Я. Хартонов. — М. : Энергия, 1980. — 96 с.
6. Лукин, Е. С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики : уч. по-

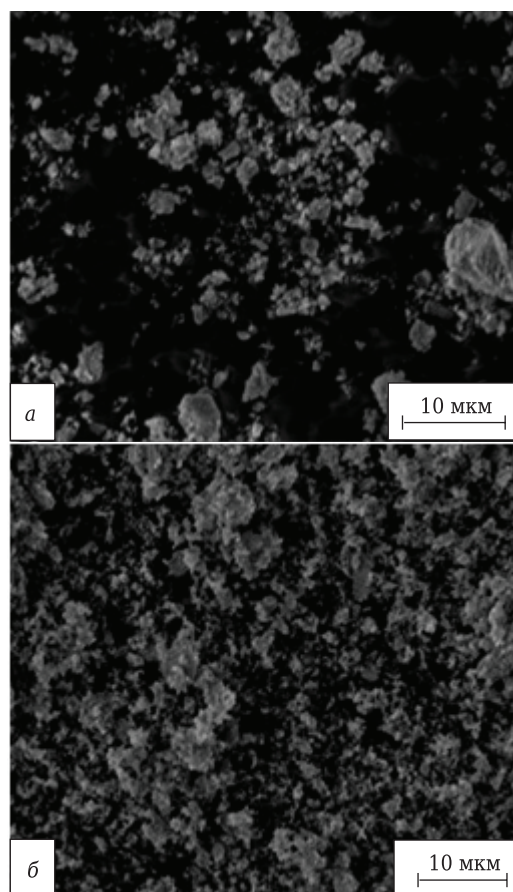


Рис. 6. СЭМ-изображение микроструктуры порошка шпинели с добавкой 1 (а) и 5 мол. % Ga_2O_3 (б)

сobie / Е. С. Лукин. — М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982. — 36 с.

7. Журба, Е. В. Прекурсор алюмомагнезиальной шпинели, полученной методом обратного гетерофазного соосаждения для прозрачной керамики / Е. В. Журба, Д. О. Лемешев, Н. А. Попова // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2016. — Т. XXX, № 7. — С. 39, 40. ■

Получено 16.06.17

© М. О. Сенина, Е. В. Журба, Д. О. Лемешев,
Н. А. Попова, 2017 г.