А. В. Берш¹ (^[]), д. х. н. А. В. Беляков², Д. Ю. Мазалов¹, д. т. н. С. А. Соловьёв¹, А. В. Федотов¹

¹ ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский технологический институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка» (ФГБНУ ГОСНИТИ), Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 661.862.222: 661.682.232

КОРУНДОВАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ БЁМИТА

Проведено исследование консолидации наноструктурных порошков оксида и гидроксида алюминия, а также их композиций с промышленными порошками глинозема. Уплотнение проводили методом статического прессования с последующим высокотемпературным спеканием. Введение наноструктурного бёмита в массы из промышленных порошков Al₂O₃ замедлило процесс рекристаллизации керамики и позволило увеличить K_{1c} керамики до 5,8 МПа·м^{1/2}. Полученная керамика перспективна для применения в качестве керамической брони. Получены керамические композиты.

Ключевые слова: оксиды и гидроксиды алюминия, бёмит, наноструктурное состояние, статическое прессование, консолидация, рекристаллизация, спекание, плотность.

введение

нализ тенденций развития композиционных материалов (КМ) показал перспективность композитов, включающих наноразмерные компоненты. Это позволяет увеличить прочностные характеристики и снизить температуру спекания [1, 2]. Обеспечение высокого уровня свойств зависит от создания структуры с равномерно распределенными нанокомпонентами, что не всегда удается реализовать, учитывая склонность нанокомпонентов к агрегированию. Перспективны композиты, в которых и матрица, и армирующая фаза состоят из оксида алюминия, что позволяет в полной мере реализовать ценные свойства оксида алюминия. Упрочнение происходит за счет рассеяния энергии трещин, в частности на микропористых областях и нанокластерах оксида алюминия, оптимизированных по размеру и форме. Рассеяние энергии достигается торможением трещины за счет рассеяния ее энергии.

Целью данного исследования было изучение процесса одноосного статического прессования нанопорошков бёмита и их композиций с промышленными порошками глинозема ГК и Г-00, а также спекания, оценка перспективности полученных материалов в качестве броневых.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

52

В качестве матрицы использовали промышленные порошки глинозема марок ГК (содержит не

⊠ А. В. Берш E-mail: a.bersh@mail.ru менее 85 % α-Al₂O₃) и Г-00 (преимущественно у-Al₂O₃). Предварительно порошки глинозема измельчали в растворе азотнокислого магния (0,5 мас. % MgO в Al₂O₃). Армирующими компонентами служили глобулы (нанокластеры) из наночастиц моногидроксида алюминия (бёмита), изготовленного авторами гидротермальным синтезом из промышленного порошка алюминия [3, 4]. Среди многочисленных способов получения бёмита способ гидротермального синтеза путем окисления порошка алюминия в водной среде позволяет получать нанокристаллический продукт с достаточно хорошо воспроизводимыми свойствами (дисперсность, морфология, фазовый и химический состав). Способ позволяет практически за одну технологическую операцию получать нанокристаллический бёмит без загрязнения окружающей среды. В результате реакции выделяется водород и тепло, которые можно использовать. Характерной особенностью бёмита, полученного методом гидротермального синтеза, является его фазовая и химическая чистота (до 99,9 %), которая зависит от металлического алюминия и используемой воды и может быть повышена. Нанокластеры получали путем разрушения агрегатов синтезированного порошка бёмита. Агрегаты бёмита разрушали в водной среде в роторно-пульсационном аппарате, позволяющем за 30 мин получить наночастицы со средним размером до 50 нм. Схлопывание образующихся в аппарате кавитационных пузырьков и возникающие при этом ударные волны способствовали эффективному измельчению материалов. Характеристики используемых порошков приведены в табл. 1. Из порошков прессовали таблетки диаметром 20 мм.

Таблица 1. Характеристики используемых промышленных алюмооксидных порошков и синтезированного нанопорошка бёмита*1

-								
Используемые материалы	Удельная поверхность, м²/г	Средний размер частиц, нм	Фазовый состав	Насыпная плот- ность, г/см ³				
Глинозем марки ГК, измельченный	0,7	2500	$\alpha^{*2} + \gamma - Al_2O_3$	-				
Глинозем марки Г-00, измельченный	2,2	800	$\gamma^{*2} + \alpha - Al_2O_3$	-				
Бёмит, дезагрегиро- ванный	70	47	Alooh	0,6				
*1 Агломерированность материалов слабая. *2 Преобладающая фаза.								

Композиции готовили следующим образом. В роторно-пульсационный аппарат, в котором находился измельченный бёмит, добавляли глинозем и продолжали совместный помол, чтобы обеспечить однородность шихты и исключить агрегацию наночастиц. Полученную суспензию сушили, протирали через сито, смешивали с раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), и



Рис. 1. Схема отпечатка внедрения пирамиды Виккерса в керамику и образующиеся трещины



Рис. 2. Зависимость общей пористости П_{общ} заготовок от давления *P* прессования порошков: 1 — бёмит; 2 — глинозем марки ГК; 3 — глинозем марки Г-00

полученную формовочную массу прессовали на гидравлическом прессе.

Размер кристаллов бёмита определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 по величине области когерентного рассеивания (ОКР) из данных по изменению формы

профиля дифракционного отражения [5, 6, с. 31-35]. Размер кристаллов в спеченных образцах исследовали на шлифах с помощью металлографического микроскопа марки OLYMPUS. Определение трещиностойкости проводили методом индентирования на шлифах [7, 8]. Метод позволяет быстро оценивать трещиностойкость и не требует изготовления образцов специальной формы. Предварительно определяли твердость по Виккерсу на приборе ИТ 5010 при нагрузках 600-900 Н. На каждом образце ставили по 5 отпечатков с каждой нагрузкой. Измеряли геометрические характеристики отпечатка для расчета твердости и трещиностойкости (рис. 1). Твердость при индентировании определяли по формуле

$$H = 463, 6 \cdot F \cdot a^{-2} , \tag{1}$$

где *H* — твердость материала, *F* — нагрузка на индентор, H, *a* — полудиагональ отпечатка индентора, мкм.

Трещиностойкость оценивали по значению критического коэффициента интенсивности напряжений *K*_{1c}, который рассчитывали по полуэмпирической зависимости Ниихары [7, 8]:

$$K_{1c} = 0,203a^2 \cdot H \cdot c^{-3/2},\tag{2}$$

где с — длина радиальной трещины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для образцов, отпрессованных при разных давлениях из нанопорошков бёмита, глиноземов марки ГК и марки Г-00 определяли общую пористость. Результаты представлены на рис. 2. Как видно, близкая к линейной зависимость общей пористости отпрессованных заготовок от логарифма давления прессования удовлетворительно описывается логарифмическим уравнением А. С. Бережного. Наименьшая общая пористость получена у заготовок, отпрессованных из бёмита. В этом случае, видимо, играет роль деформация отдельных кристаллов бёмита, который обладает слоистой структурой. Пористость отпрессованных композиций меньше для матрицы как из глинозема ГК, так и из глинозема Г-00. Добавление к порошку глинозема ГК или Г-00 бёмита (25 мас. %) приводило

к уменьшению пористости заготовок на 4-7 %. Наночастицы бёмита при прессовании хорошо уплотняются и заполняют пустоты между более крупными частицами порошка глинозема (эффект плотной упаковки).

При обжиге в заготовках композитов происходит γ→α-переход в Al₂O₃. После спекания при 1500 °C и выше образцы всех составов состояли только из корунда α-Al₂O₃. В отличие от прессовок наибольшие пористость и водопоглощение (рис. 3) имели спеченные образцы, полученные из чистого бёмита, из-за фазовых превращений (разложения бёмита и γ→α-перехода), протекающих с уменьшением объема (24,2 %) и мас-



Рис. 3. Зависимость водопоглощения обожженных образцов (1650 °C) от давления прессования заготовок: 1 — бёмит; 2 — глинозем марки Г-00; 3 — глинозем марки ГК



Рис. 4. Технологические параметры (давление и температура) получения алюмоматричных композитов с водопоглощением менее 0,5 %, содержащих глинозем ГК, мас. %: 1 — 100; 2 — 85; 3 — 80; 4 — 75. Остальное — бёмит

сы (15,0 %). В обжиге наименьшую линейную усадку показали образцы из глинозема марки ГК, которые имели невысокую пористость сырца и в которых небольшое содержание y-Al₂O₃ и, соответственно, влияние у→α-перехода в Al₂O₃ (10,5-14,5 % в зависимости от давления прессования). Образцы из бёмита имели усалку 13,0-15,2 %. Несмотря на 100 %-ное содержание бёмита и большие объемные изменения при $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходе в Al₂O₃, усадка образцов сопоставима с этим показателем образцов из глинозема марки ГК. Причина в высокой относительной плотности отпрессованных заготовок из чистого бёмита. Образцы из глинозема Г-00 показали максимальную усадку (17,7-22,5 %). В них большое содержание γ -Al₂O₃, и они характеризуются высокой пористостью отпрессованных заготовок. Именно из-за большой усадки в технологии получения плотной корундовой керамики проводят предварительную термообработку шихты для перевода глинозема в α-форму. Повышение давления прессования и температуры способствует спеканию как промышленных порошков, так и бёмита (уменьшает пористость и увеличивает усадку). За счет увеличения плотности заготовки при повышении давления прессования можно получать плотную керамику при более низкой температуре.

Влияние армирующей фазы из нанопорошка бёмита на процесс спекания композитов зависит от материала матрицы, точнее, от содержания в ней у-Al₂O₃. Для всех исследованных составов композиты с матрицей из глинозема ГК спекались лучше. На рис. 4 приведены технологические параметры, обеспечивающие получение плотных образцов композитов (матрица из глинозема марки ГК). Значения температуры и давления, лежащие выше и правее конкретной линии, обеспечивали получение материала с водопоглощением менее 0,5 % для конкретного состава. При увеличении содержания бёмита в исходной шихте в композиции с глиноземом марки ГК (содержит преимущественно α-Al₂O₃) водопоглощение спеченных образцов было выше. В этом случае матрица состояла преимущественно из корунда и усадка была относительно мала. Бёмит располагался между кристаллами корунда. Большая усадка бёмита увеличивала водопоглощение и открытую пористость композиционной керамики. В композиции с глиноземом марки Г-00 наблюдали снижение температуры (для достижения одинаковой пористости образцов) на 50-70 °С. Матрица (изза высокого содержания у-Al₂O₃) и армирующая фаза (бёмит) делали усадку более равномерной. что способствовало уплотнению керамики. Однако при этом увеличивалась усадка спекаемых образцов, что обычно считают нежелательным. При этом минимум водопоглощения соответствовал составам, содержащим 20 мас. % бёми-

54

та в исходной шихте, видимо эффект плотной упаковки (рис. 5, 6). В целом прессование и спекание алюмооксидных порошков, содержащих добавки нанопорошка бёмита, подчиняется общим закономерностям уплотнения и спекания высокодисперсных порошков.

В процессе термической обработки происходила рекристаллизация материала и в результате образовались зерна, значительно превосходящие размер исходных (рис. 7). Скорость рекристаллизации резко возрастала при температуре выше 1600 °С. При этом размер кристаллов корунда в образцах из глинозема Г-00 и в композициях с этим глиноземом был меньше за счет меньшего размера исходных частиц глинозема Г-00 по сравнению с глиноземом ГК (см. табл. 1). Для всех исследованных составов независимо от марки глинозема после введения бёмита размер зерен меньше, чем без него. Видимо, происходит торможение процесса рекристаллизации корунда наночастицами бёмита. Скорее всего, наночастицы способствуют сохранению бесконечного кластера из открытых пор, существование которого препятствует росту кристаллов [9].

По данным рентгеновского анализа, в процессе обжига увеличились размеры ОКР. Установлено, что при спекании до 1500 °С материал сохранял наноструктурное состояние (размер отдельной грани нанокристалла корунда композита, содержащего в шихте 20 мас. % бёмита, составлял менее 100 нм).

Трещиностойкость образцов зависит от многих факторов, в частности от наличия различных препятствий росту трещин. Трещиностойкость образцов без бёмита имела максимальное



Рис. 5. Зависимость водопоглощения образцов разного состава от температуры обжига (давление прессования 100 МПа), содержащих глинозем Г-00, мас. %: 1 — 100; 2 — 85; 3 — 80. Остальное — бёмит

значение после обжига при температуре 1600 °С, выше которой происходили рост кристаллов корундавкерамике и уменьшение K_{1c} (табл. 2, рис. 6).



Рис. 6. Зависимость водопоглощения обожженных образцов от содержания бёмита в шихте (матрица — глинозем марки Г-00): 1 — 1500 °С (300 МПа); 2 — 1650 °С (50 МПа); 3 — 1650 °С (300 МПа)



Рис. 7. Зависимость среднего размера кристаллов от температуры обжига и состава формуемой массы, мас. %: *1* — 100 ГК; *2* — 100 Г-00; *3* — 20 бёмита + 80 ГК; *4* — 20 бёмита + 80 Г-00

Состав, мас. %		Томпоратира	Волопогло	K
глинозем марки ГК	бёмит	спекания, °С	щение, %	МПа∙м ^{1/2}
100	0	1500	6,6	2,2
100	0	1600	1,0	4,2
100	0	1700	0,0	1,8
75	25	1600	1,1	1,5
75	25	1700	0,0	5,8
85	15	1600	0,9	2,8
85	15	1700	0,0	5,7
	Состав, м глинозем марки ГК 100 100 100 75 75 85 85	Состав, мас. % Глинозем марки ГК бемит 100 0 100 0 100 0 100 25 75 25 75 25 85 15 85 15	Состав, мас. % Температура спекания, °С Глинозем марки ГК бёмит спекания, °С 100 0 1500 100 0 1600 100 0 1700 75 25 1600 75 25 1700 85 15 1600 85 15 1700	Состав, мас. % Температура спекания, °С Водопоглощение, % Глинозем марки ГК бёмит Температура спекания, °С Водопоглощение, % 100 0 1500 6,6 100 0 1600 1,0 100 0 1700 0,0 100 0 1700 0,0 75 25 1600 1,1 75 25 1700 0,0 85 15 1600 0,9 85 15 1700 0,0

Таблица 2. Характеристики обожженных образцов (давление прессования 100 МПа)

Это согласуется с общими представлениями о затруднении роста трещин при наличии включений [1, 2]. В качестве включений, препятствующих росту трещин, могут быть введенные в шихту наночастицы бёмита, превращающиеся в частицы корунда, а также поры между ними. В результате этого трещиностойкость материала по сравнению с керамикой без бёмита возрастала на 36–38 %.

Разрабатываемые материалы использовали для изготовления бронепластин при испытаниях на соответствие классам 5 и 6 (6а) согласно ГОСТ Р 50744 пулями калибра 5,45 мм из автомата Калашникова АКС-74 и бронебойнозажигательными пулями калибра 12,7 мм.

Испытания бронепластин пулями из автомата Калашникова и бронебойно-зажигательными показали одинаковые результаты. По сравнению с броневой сталью для одного класса защиты масса защищаемой поверхности из алюмооксидного композита была примерно в 2,5 раза меньше (42–75 против 105–180 кг/м² соответственно). Согласно результатам испытаний материалы различной плотности оказались в одном классе защиты, использование алюмооксидных композитов с добавками бёмита позволило существенно снизить массу бронепластин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение наночастиц бёмита в массы из промышленных порошков существенно влияет на структуру получаемого керамического композита. Отмечено, что наночастицы бёмита способствовали уплотнению заготовок при прессовании. Возможно, здесь реализуется использование технологических неорганических связок на основе гидроксидов, создаваемых на поверхности частиц оксидного порошка [10]. Слои гидроксида на первой стадии уплотнения порошка в пресс-форме отталкиваются и снижают трение, что позволяет прессовать более плотные заготовки из нанопорошка бёмита, а также увеличивать плотность заготовок из промышленных порошков при добавлении в них бёмита. После уплотнения на контактах между гидроксильными пленками происходят реакции поликонденсации (полимеризации) с выделением воды и образованием связей -*Me*-O-*Me*- (*Me* — катион металла). Образование таких связей упрочняет заготовку.

Добавление нанопорошка бёмита в массы с глиноземом ГК (15 мас. % бёмита + 85 мас. % ГК; 25 мас. % бёмита + 75 мас. % ГК) позволило получить после обжига при 1700 °С образцы с высоким K_{1c} (соответственно 5,8 и 5,7 МПа·м^{1/2}). Высокая трещиностойкость — важный па-

раметр, характеризующий защитные свойства броневых керамических материалов. Столь высокие значения трещиностойкости определяются элементами структуры керамики, способными тормозить распространение трещин. В данном случае это, скорее всего, очень мелкие, в том числе наноразмерные, поры, располагающиеся между очень мелкими кристаллами корунда. Кристаллы образуются при обжиге из наночастиц бёмита. Наночастицы бёмита при прессовании уплотняются, располагаясь в пространстве между более крупными частицами глинозема ГК. При спекании наночастицы припекаются друг к другу, образуя поры. Припекание наночастиц (образование перешейков), видимо, начинается несколько раньше у→α-перехода в Al₂O₃. При у→α-переходе начинается уменьшение объема наночастиц, которое сопровождается растяжением перешейков, но с их преимущественным сохранением. В этих условиях эффект Хэдвалла [11] (ускорение диффузионного массопереноса при диффузионном полиморфном переходе и после него) не приводит к быстрому росту кристаллов корунда. При этом размер наночастиц не только не растет, а даже становится меньше из-за уменьшения объема при у→α-переходе в Al₂O₃. Нанопоры между наночастицами совершенствуют свою структуру, что позволяет им сохранить бесконечный кластер из открытых пор до весьма высоких значений относительной плотности керамического композита. В таких условиях перенос ионов через границы кристаллов, необходимый для их роста, тормозится концентрационным барьером из вакансий по кислороду [9, 12]. Таким образом, эволюция структуры керамического композита в процессе у $\rightarrow \alpha$ -перехода в Al₂O₃ и в последующих процессах массопереноса при спекании приводит к получению достаточно плотного композита, в котором имеются близкие к наноразмерным кристаллы корунда (из бёмита), между которыми имеются нанопоры или оставшиеся после их удаления ослабленные области в материале. Все эти элементы структуры могут эффективно рассеивать энергию в вершине трещины, тормозя ее передвижение и повышая К_{1с}.

56

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одноосное прессование алюмооксидных порошков, содержащих добавки нанопорошка бёмита, подчиняется общим закономерностям уплотнения получаемых заготовок. Определены технологические параметры, обеспечивающие получение изделий из керамоматричных алюмооксидных композитов с разным содержанием применяемого в формовочной массе бёмита.

При увеличении содержания бёмита в исходной шихте возрастает плотность отпрессованных заготовок. После обжига композиций с глиноземом марки ГК (содержит преимущественно α-Al₂O₃) пористость спеченных образцов, содержащих бёмит, была выше из-за локальных уменьшений объема, связанных с удалением воды из бёмита и γ→α-переходом в Al₂O₃. В композиции, содержащей глинозем

Библиографический список

1. **Gleiter, H.** Nanostuctured materials: basic concept sand microstructure / H. Gleiter // Acta Mater. — 2000. — Vol. 48, $N_{\rm e}$ l. — P. 1–29.

2. *Рагуля, А. В.* Консолидированные наноструктурные материалы / *А. В. Рагуля, В. В. Скороход //* Киев: Наукова думка, 2007. — 374 с.

3. Пат. 2278077 РФ. Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода и устройство для его осуществления / Берш А. В., Иванов Ю. Л., Мазалов Ю. А. и др. — № 2005121562/15 ; заявл. 11.07.05 ; опубл. 20.06.06.

4. **Bersh, A. V.** Study of the Processes of Steam-Hydrogen Mixture Generation in a Reactor for Hydrothermal Aluminum Oxidation for Power Units / A. V. Bersh, A. V. Lisitsyn, A. I. Sorokovikov [et al.] // Heat and mass transfer and physical gasdynamics. — 2010. — Vol. 48, \mathbb{N} 6. — P. 866–873.

5. Lee, M. X-ray diffraction for materials research. From fundamentals to applications / M. Lee. — Oakville : Apple Academic Press, Inc., 2016. — 282 p.

6. *Лиопо, В. А.* Рентгеновская дифрактометрия / *В. А. Лиопо, В. В. Война.* — Гродно, 2003. — 171 с.

7. *Niihara, K.* Evolution of K_{1c} brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / *K. Niihara, M. Marshall, D. P. H. Hasselmann //* J. Mater. Sci. Lett. — 1982. — Vol. 1, No 1. — P. 13–16.

8. **Gogotsi, G. A.** Fracture resistance estimation of elastic ceramics in edge flaking: EF baseline / G. A.

Г-00, бёмит активирует спекание и позволяет снизить температуру обжига (для одинаковой степени уплотнения) на 50-70 °С.

Введение нанопорошка бёмита в формовочные массы с промышленными порошками оксида алюминия тормозит процесс рекристаллизации керамики и увеличивает трещиностойкость материала. Полученные алюмооксидные композиты могут быть перспективными для использования в качестве бронезащитных элементов.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.613.21.0004 от 22.08.2014 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0004).

Gogotsi, V. I. Galenko, S. P. Mudrik [et al.] // J. of the Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 1223–1228.

9. **Беляков, А. В.** Причины аномального роста кристаллов при спекании керамики после начала образования закрытых пор / *А. В. Беляков* // Стекло и керамика. — 2007. — № 1. — С. 16–20.

Belyakov, A. V. Causes of anomalous crystal growth in sintering ceramics after formation of closed pores began / A. V. Belyakov // Glass and Ceramics. -2007. - Vol. 64, \mathbb{N} 1/2. - P. 17-21.

10. *Nagaoka, T.* Extrusion of alumina ceramics with hydraulic alumina without organic additives / *T. Nagaoka, K. Sato, Y. Hotta* [et al.] // J. Ceram. Soc. Japan. — 2007. — Vol. 115. — P. 191–194.

11. *Hedvall, J. A.* Einführung in die Festkorperchemie / *J. A. Hedvall //* Braunschweig : Fr. Vieweg und Sohn, 1952. — 374 S.

12. **Беляков, А. В.** Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 9. — С. 21–27.

Belyakov, A. V. Synergetic and quasichemical approaches in ceramic technology (A Review) / A. V. Belyakov // Glass and Ceramics. — 2003. — Vol. 60, № 9/10. — P. 274-279.

Получено 29.06.16 © А. В. Берш, А. В. Беляков, Д. Ю. Мазалов, С. А. Соловьёв, А. В. Федотов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



15-я научно-техническая конференция «Новые перспективные материалы, оборудование и технологии для их получения»

Конференция состоится 10 ноября 2016 г. на ВВЦ,

павильон № 75, конференц-зал № 1. Начало работы: 10-00.

Контактная информация: Факс/телефон: (495)777-93-12 E-mail: omv@chermet.net Бокарева Юлия Владимировна