

**ИССЛЕДОВАНИЕ БРОНЕКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОРУНДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ**

Подболотов К.Б., Волочко А.Т., Рубаник В.В., Самолетов В.Г.

*Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск
Институт технической акустики НАН Беларуси, Минск
k.podbolotov@yahoo.com*

В последние десятилетия керамические материалы находят всё большее применение в составе композитной брони для защиты личного состава и военной техники. Это обусловлено комплексом свойств керамических материалов – низкой плотностью (в 2 – 3 раза ниже, чем у стали), высокой твёрдостью (в 1,5 раза выше, чем у стали), высоким модулем упругости, достаточной прочностью. Причём наиболее успешно по сравнению с металлами керамика используется для бронезащиты от наиболее тяжёлых видов воздействия – бронебойных пуль и снарядов. Выполняя роль дробяще-отклоняющего слоя в составе композитной брони, керамические материалы позволяют снизить её вес и повысить эффективность бронезащиты.

Данные технико-экономических различных керамических бронематериалов показывают, что наиболее низкой стоимостью, при удовлетворительном уровне характеристик, обладают бронематериалы на основе корунда. Однако даже применение субмикронных порошков корунда не позволяет спекать его при температурах менее 1700-1800 °С, что экономически нецелесообразно. Введение легирующих (спекающих) добавок позволяет снизить температуру обжига до 1400-1600 °С, что делает процесс значительно экономичнее и доступнее. При этом эффективность использования нанокристаллических материалов в данном случае обусловлено проявлением у них уникальных свойств, связанных с тем, что половина, или даже больше атомов отдельной частицы находится у её поверхности. Известно, что снижение размеров зерен способствует активизации спекания керамического материала ввиду нескольких факторов: увеличение радиуса кривизны поверхности, повышение поверхностной энергии, снижение температуры плавления.

Однако синтез наноматериалов традиционными методами сталкивается с большими трудностями, которые связаны с длительностью подготовительных или основных операций синтеза, зачастую невозможностью использовать универсальные методики для синтеза различных типов материалов, рекристаллизационными процессами при высокотемпературном синтезе и агрегацией частиц при измельчении.

Одним из наиболее динамично развивающихся способов получения наноматериалов является синтез наноматериалов методом горения растворов. Суть метода заключается в горении реакционных сред, созданных растворением исходно твердофазных химических компонентов в жидких средах. Данный вид горения предлагает некоторые уникальные особенности для синтеза материалов. Длительность реакции составляет порядка нескольких секунд с разогревом до температур 1000-1500 °С. Наиболее важным является то, что при горении растворов выделяется большое количество газообразных соединений, что способствует формированию наноразмерных продуктов. С помощью этого метода получают широкий круг наноразмерных оксидных, бескислородных и композиционных наноматериалов с различными физическими и химическими свойствами.

Представляется перспективным использование полученных этим методом наноматериалов для получения добавок активизирующих спекание и повышающих прочность керамики на основе оксидных и неоксидных соединений. В настоящей

работе проведены исследования Корундовой керамики при применении эвтектических композиций наноразмерных порошков оксидных систем $RO-Al_2O_3$, $RO-SiO_2$ и $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($R = Mg, Ca, Ba, Zn$) полученных при горении растворов.

Для исследований были выбраны композиции в системах $RO-Al_2O_3$, $RO-SiO_2$ и $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($R = Mg, Ca, Ba, Zn$) отвечающие эвтектическим точкам на диаграммах состояния. В качестве окислителя и источников катионов применяли нитраты магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), кальция ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), бария ($Ba(NO_3)_2$), цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), а также оксид кремния (SiO_2). В качестве восстановителя для проведения синтеза материалов целесообразно использовать широкодоступные органические вещества, для рассматриваемых систем оптимально применение карбамида (CH_4N_2O) при соотношении восстановителя к окислителю 1,25. Для проведения синтеза исходные компоненты растворяли в минимальном количестве воды, и, при необходимости, добавлялся кремнезем и осуществлялся помол в планетарной мельнице в течение 15 мин. По завершению помола, суспензию переливали в кварцевые стаканы и ставили в нагретую до 500 °С печь. После испарения воды начиналось вспучивание органической составляющей смеси и ее воспламенение с образованием газообразных и твердых продуктов синтеза.

По данным ДСК/ТГ анализа после прохождения синтеза в продуктах остается небольшое количество органических соединений и углерода, которые удаляются при обжиге в диапазоне 500-600 °С, о чем свидетельствует потеря массы. Установлено, что в барийсодержащих системах синтез не протекает полностью, поскольку на кривых ДСК фиксируются значительные эндотермические эффекты с потерей массы, которые отвечают разложению нитрата бария. Это связано с недостаточной экзотермичностью процесса синтеза, что подтверждается данными термодинамических расчетов (приведены в таблице), ввиду чего реакция взаимодействия протекает не полностью.

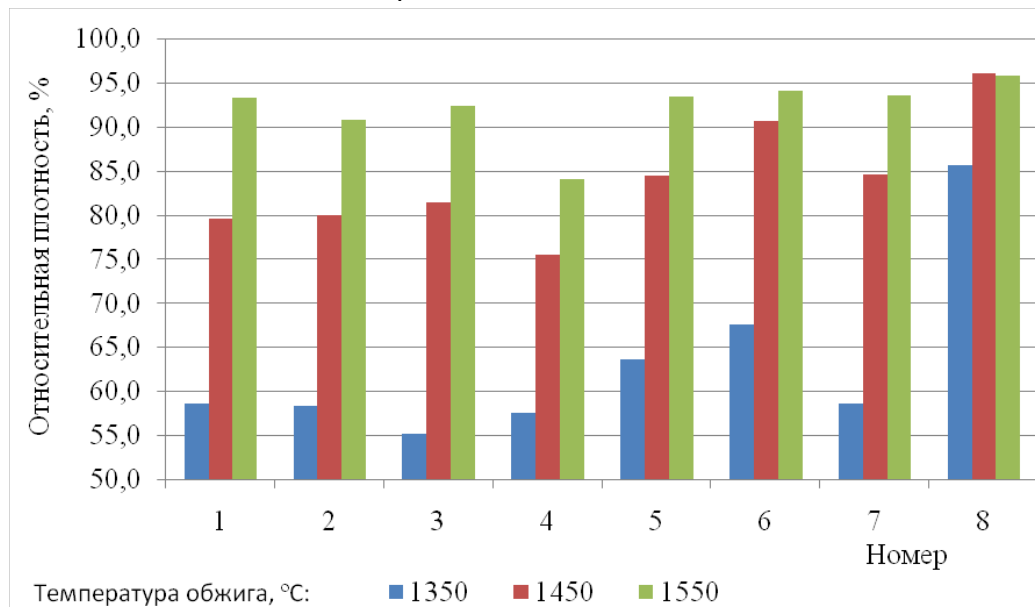
Таблица – Результаты термодинамических расчетов в исследуемых системах.

Номер	Оксидная система	Адиабатическая температура, К	Объем газообразных продуктов синтеза на 100 г исходной безводной смеси, л	Фазовый состав синтезированного материала по данным расчета
1	$MgO - SiO_2 - Al_2O_3$	2000,0	391,3	$Mg_2Si_2O_6$, $Al_6Si_2O_{13}$, SiO_2
2	$MgO - SiO_2$	1641,4	288,1	$MgSiO_3$, SiO_2
3	$ZnO - SiO_2 - Al_2O_3$	1800,0	335,7	Zn_2SiO_4 , $Al_2Si_2O_{13}$
4	$ZnO - SiO_2$	1541,5	314,1	Zn_2SiO_4 , ZnO
5	$CaO - Al_2O_3$	1683,1	360,4	$CaAl_2O_4$, $Ca_3Al_2O_6$
6	$CaO - SiO_2 - Al_2O_3$	2000,0	395,4	$CaAl_4O_7$, $CaAl_2Si_2O_8$, $CaSiO_3$

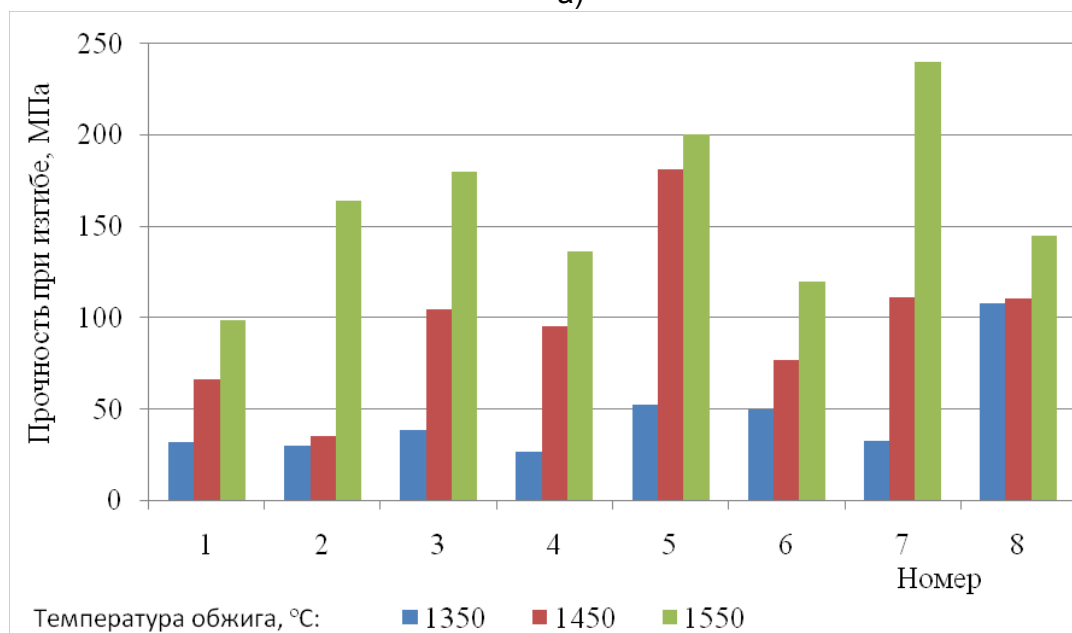
Исследование спекающих свойств синтезированных добавок проводилось на образцах изготовленных на основе белого электрокорунда М1, с размерами зерен около 1,0 мкм. Добавки вводились в количестве 2,5 %, смешение производилось мокрым помолом в планетарной мельнице в течение 15 мин. Полученная суспензия сушилась при 120 °С и смешивалась с пластификатором. Образцы прессовались при давлении 80 МПа и после сушки обжигались при температурах 1350-1550 °С.

На полученных образцах определялась относительная плотность и предел прочности при изгибе (рисунок).

Как следует из экспериментальных данных, температура обжига 1350 °С не достаточна для достижения высоких показателей корундовой керамики во всех случаях. При использовании добавок алюминатов, силикатов и алюмосиликатов магния, кальция, цинка и бария плотность в 90 % и более достигается только при температурах 1550 °С и более, что связано со спеканием только при образовании достаточного количества жидкой фазы.



а)



б)

Рисунок – Зависимости относительной плотности (а) и предела прочности при изгибе (б) от состава и температуры обжига.

При этом отмечается, что при переходе от добавок алюмосиликатов магния к кальцию и далее к барию, прочностные характеристики получаемых корундовых материалов улучшаются. Наиболее высокими показателями плотности и прочности обладают материалы, полученные с применением добавок систем: ZnO – SiO₂ – Al₂O₃, CaO – Al₂O₃, BaO – SiO₂ – Al₂O₃.