

УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДОБАВКИ ОКСИДА БОРА НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

М.О. Сенина, Е.С. Лихачева, М.С. Педченко, Д.О. Лемешев, Д.И. Вершинин
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
г. Москва, Российская Федерация

Рассмотрена актуальность разработки технологии создания и применение керамики на основе алюмомагниево-шпинели $MgAl_2O_4$. Установлено влияние концентрации спекающей добавки оксида бора на процесс спекания и свойства изделий из алюмомагниево-шпинели. Выявлено, что максимальная концентрация оксида бора, позволяющая получать плотные образцы, составляет 7 масс. %, открытая пористость таких изделий равна 2,5 %, а средняя плотность – 3,23 г/см³.

Ключевые слова: прозрачная керамика, алюмомагниево-шпинель, спекание, спекающие добавки, испаряющиеся добавки

INFLUENCE OF CONCENTRATION OF BORON OXIDE ADDITIVE ON SINTERING AND PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON ALUMINUM MAGNESIUM SPINEL

M.O. Senina, E.S. Likhacheva, M.S. Pedchenko, D.O. Lemeshev, D. I. Vershinin
D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Moscow, Russian Federation

The relevance of development of technology of creation and application of the alumina-magnesium spinel $MgAl_2O_4$ -based ceramics has been considered. The influence of the concentration of the boron oxide sintering additive on the sintering process and the properties of ceramics made of alumina magnesium spinel has been established. It was found that the maximum concentration of boron oxide, which allows to obtain dense samples is 7 wt. %. Open porosity of such samples is 2,5 %, average density – 3,23 g/cm³.

Keywords: transparent ceramic, aluminum magnesium spinel, sintering, sintering additives, evaporating additives

E-mail: snnmarina@rambler.ru

Современное материаловедение и технологии получения новых материалов требуют создания изделий, которые обладают целым рядом функциональных свойств и повышенными физико-химическими характеристиками. В частности, актуальным вопросом является разработка новых и усовершенствование уже существующих материалов броневое назначения, как непрозрачных, так и прозрачных в заданной области спектра.

Эффективная защита от высокоэнергетических средств поражения с высокой проникающей способностью – бронебойных винтовочных пуль с термоупрочненными сердечниками (ТУС) – немыслима без использования в качестве элемента защитной структуры керамики – высокотвердого, но очень хрупкого материала [1].

Механизм взаимодействия пуль и керамической пластины сводится к тому, что в течение некоторого времени керамика за счет своей высокой твердости не позволяет ударнику проникать в себя. При этом ударник вынужден деформироваться или разрушаться на поверхности преграды, расходуя собственную кинетическую энергию. Это время принято называть временем задержки проникания. По истечении этого времени остаток сердечника пули проникает в керамическую крошку, в которую успевает превратиться керамика в точке воздействия [2].

Расчеты показывают, что при воздействии по преграде стальных пуль, имеющих динамический предел текучести 0,5–1,5 ГПа в скоростном диапазоне 500–1000 м/с, контактное давление не превосходит 15–28 ГПа. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что в начале динамической стадии взаимодействия проникания даже термоупрочненных сердечников бронебойных пуль в керамику происходить не будет – керамическая преграда ведет себя подобно абсолютно жесткой преграде. Торможение пуль на «жесткой» керамической преграде сопровождается разрушением их головной части и снятием рубашки [1].

Броня, как правило, имеет в составе несколько слоев.

Керамический слой многослойных структур изготавливают из отдельных керамических элементов с размером сторон 50–100 мм, толщиной 10–15 мм, которые приклеивают к органопластиковой или металлической подложке. Для предотвращения передачи трещин соседним элементам между ними оставляют небольшой зазор (около 0,5 мм), который заполняется эластомером. В таком защитном материале роль керамического слоя сводится к разрушению головной части пули, увеличению площади воздействия на последующие слои преграды и поглощению части кинетической энергии остатков пули в процессе ее торможения в уже разрушенной керамике [1].

Особое место среди броневых материалов занимает оптически прозрачная броня, применяемая в средствах индивидуальной бронезащиты, смотровых окнах военной и гражданской техники.

В результате поиска оптических материалов, в наиболее полной мере сочетающих прозрачность в ИК-области спектра при нормальной и высоких температурах с высокой механической прочностью и термостойкостью, в середине прошлого века была разработана технология изготовления методом горячего прессования необычных в классическом понимании поликристаллических оптических материалов. Прозрачные в оптическом диапазоне спектра керамические материалы в отечественной литературе получили название оптической керамики. Этот термин в 1972 году принят также Американским керамическим обществом на своем ежегодном собрании [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 масштаб их производства и, следовательно,

область применения. Большинство этих проблем могут быть решены использованием поликристаллических материалов, поскольку они имеют аналогичные механические, химические и термические свойства, но в отличие от монокристаллов, изделия из них могут быть изготовлены различных форм и размеров. По этой причине наблюдается тенденция к повышению производства поликристаллической прозрачной керамики, которая, обеспечив большую гибкость свойств и производство сложных форм, расширяет области применения [4].

Прозрачная противопульная и противоосколочная броня используется для изготовления пулезащитных окон автомобилей, самолетов и вертолетов, банков и офисов. В СИБ прозрачная броня применяется для изготовления забрал для шлемов и смотровых окон бронещитов [1].

На настоящий момент достаточно хорошо изучены технологии получения оптически прозрачной брони из оксинитрида алюминия, поликристаллического оксида алюминия, а также алюмомагниевого шпинели. Однако, данные технологии требуют модернизации в виду высокой стоимости получаемых изделий. Это связано с необходимостью применения для получения прозрачных материалов дорогостоящего процесса горячего прессования при высоких температурах, а также со сложностью синтеза исходных соединений.

Среди оптически прозрачных керамических материалов керамика из алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ (АМШ) занимает особое место.

Алюмомагниевого шпинель – бинарное термодинамически устойчивое соединение с кубической кристаллической структурой. Она имеет высокий уровень светопропускания в обширном диапазоне длин волн [5, 6].

Поликристаллическая структура алюмомагниевого шпинели оптически изотропна. Шпинель не претерпевает полиморфных превращений и, следовательно, лишена каких-либо термически индуцированных фазовых изменений.

АМШ обладает исключительной механической прочностью, износостойкостью, эрозийной стойкостью, устойчивостью к одностороннему аэродинамическому удару, химической стойкостью. [7].

Благодаря своей высокой прочности и отличным свойствам светопропускания шпинель является очень привлекательным материалом для производства оптических компонентов высокой производительности, таких как линзы, ИК-окна и купола. УФ- и ИК- прозрачность в сочетании с высокой твердостью и устойчивостью к эрозии делают шпинель отличным материалом для защитных окон для ИК-датчиков летательных аппаратов, кораблей и подводных лодок, а также ракетных куполов. Благодаря своим механическим и баллистическим свойствам, шпинель также очень перспективна для применения в качестве окон или ветровых стекол для военных автомобилей, таких как большие и пуленепробиваемые окна [8].

На рис. 1 показаны прозрачные керамики из оксинитрида алюминия и алюмомагниевого шпинели. Коэффициент пропускания γ -AlON приближается к его теоретическим значениям в ближней ультрафиолетовой, видимой и середине инфракрасной области спектра, начиная снижаться примерно при 4,5 мкм. В диапазонах длины волны около 6 микрон прозрачность отсутствует из-за собственного (фононного) поглощения. Кроме того, коэффициент пропускания падает до нуля около 0,22 мкм в коротком диапазоне длин волн. В то время, как для алюмомагниевого шпинели пропускание возможно выше середины ИК-диапазона и начинает снижаться примерно при длине волны излучения 5 мкм, и исчезает при длине волны 6,5 мкм. Коэффициент пропускания алюмомагниевого шпинели падает до нуля при длине волны около 0,2 мкм [9].

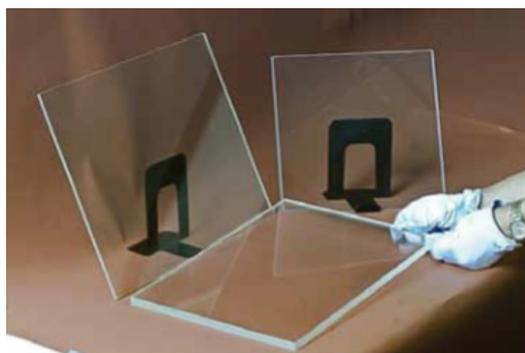


Рис. 1. Слева: керамика из алюмомагневой шпинели, справа: прозрачное окно из оксинитрида алюминия производства Surmet Corp. [9]

$MgAl_2O_4$ шпинель имеет преимущество перед AlON в области спектра, которая имеет особое значение для поисковых систем и систем электрооптической визуализации [7]. Технология получения шпинели отличается большей доступностью сырьевых компонентов и меньшими температурами горячего прессования. Кроме того, процесс создания оптически прозрачной керамики из алюмомагневой шпинели возможен при использовании спекания в вакууме без применения горячего прессования.

Обязательным условием получения прозрачного материала является отсутствие в нем пористости. Спекание АМШ до практически беспористого состояния затруднено без использования специальных добавок. Многочисленными исследованиями было показано, что высокодисперсные порошки-прекурсоры вместе со спекающими добавками, такими как B_2O_3 , CaO и LiF, очень эффективны при производстве прозрачной керамики из шпинели. Важно учитывать также, что материал должен быть монофазным, т.е. добавки не должны образовывать посторонних фаз с отличающимся от основной фазы шпинели показателем преломления, так как в таком случае светопропускание изделия будет низким или отсутствовать полностью.

Целью данной работы было получение образцов керамики на основе алюмомагневой шпинели со спекающей добавкой оксида бора и исследование влияния добавки на спекание керамики и свойства конечного изделия.

Исходными материалами являлись гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ по ГОСТ 11844-76, основной карбонат магния $mMgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ по ГОСТ 6419-78, борный ангидрид B_2O_3 по ТУ 113-07-012-90.

Особое внимание при получении шпинельной керамики следует уделять синтезу исходного порошка. Наиболее простым и производительным, а также энергоэффективным методом получения порошков АМШ является термический синтез из солей и гидроксидов магния и алюминия.

В настоящей работе порошок $MgAl_2O_4$ получали термолизом из смеси карбоната магния и гидроксида алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении (в пересчете на оксиды: Al_2O_3 – 71,67 масс.%, MgO – 28,33 масс.%) с учетом ППП, при температуре 1200 °С. В синтезированный порошок шпинели вводилась добавка оксида бора. B_2O_3 в количестве 5, 7 и 10 масс.%. Добавку вводили в шихту сухим способом смешением в планетарной мельнице в течение 0,5 ч.

Заготовки керамики в форме дисков получали методом полусухого прессования при давлении 100 МПа. Обжиг производился в вакууме с выдержкой при максимальной температуре 1650 °С 3 ч.

На рис. 2 представлен рентгенофазовый анализ полученного порошка АМШ. Данные РФА подтверждают образование фазы алюмомагневой шпинели, однако, присутствует также незначительное количество оксида алюминия.

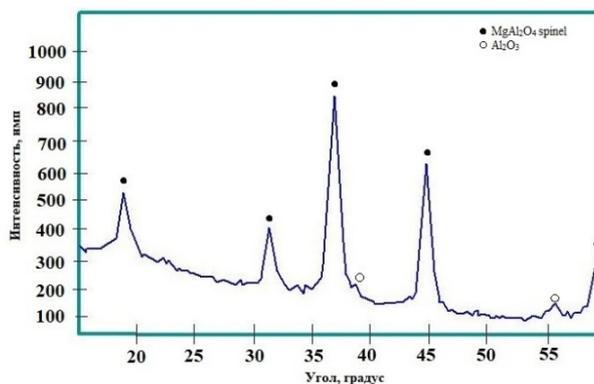


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ порошка, полученного методом термического синтеза

Полученный порошок имеет полифракционный состав (рис. 3). В порошке присутствуют частицы пластинчатой формы размером от 5 до 20 мкм.

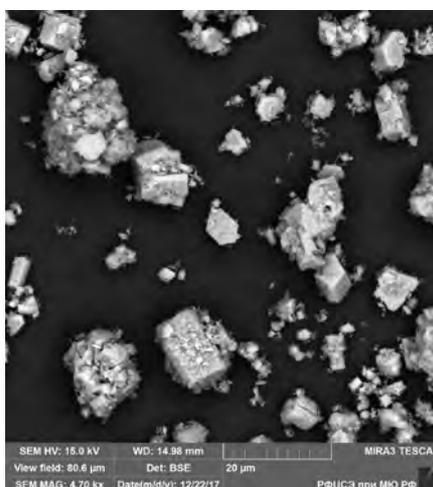


Рис. 3. Микроструктура порошка, полученного методом термического синтеза

Полученное распределение частиц может оказать положительное влияние на получение высокоплотного прозрачного материала.

На рис. 4 и рис. 5 представлено определение открытой пористости и средней плотности образцов керамики.

Оксид бора относится к классу так называемых испаряющихся добавок. При невысоких температурах B_2O_3 образует расплав, позволяя материалу уплотняться по механизму жидкофазного спекания, а затем при повышении температуры испаряется.

Образцы, содержащие 5 и 10 масс.% обладают высокими значениями открытой пористости (26,6 % и 21,8 % соответственно), в то время как добавление 7 % испаряющейся добавки позволяет получать более плотный материал с пористостью порядка 2,5 %. Такие значения открытой пористости можно объяснить тем, что добавка 5 % оксида бора не достаточно для равномерного распределения расплава, что не позволяет образовываться более плотному материалу. Добавление же 10 % оксида бора способствует образованию значительного количества расплава, но при испарении оксида в материале остается большое количество пор, которое не залечивается в дальнейшем процессе спекания. Введение 7 % добавки в данном случае является оптимальным и позволяет керамике спекаться до более плотного состояния. Также был произведен обжиг образцов, не содержащих данной добавки. Открытая пористость

таких образцов составила 28,6 %, средняя плотность – 2,59 г/см³. Таким образом, можно сделать вывод, что добавка оксида бора интенсифицирует процесс спекания и позволяет получать более плотный материал.

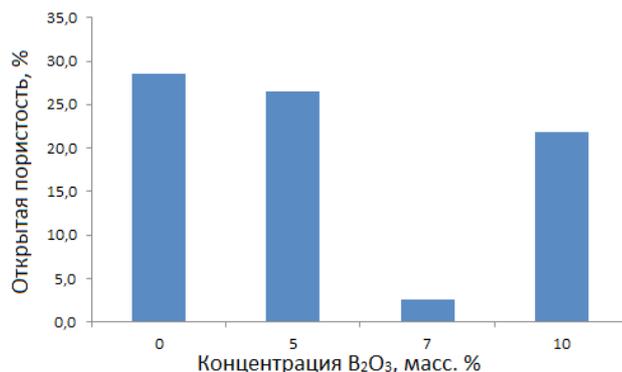


Рис. 4. Влияние концентрации добавки оксида бора на открытую пористость керамики из АМШ

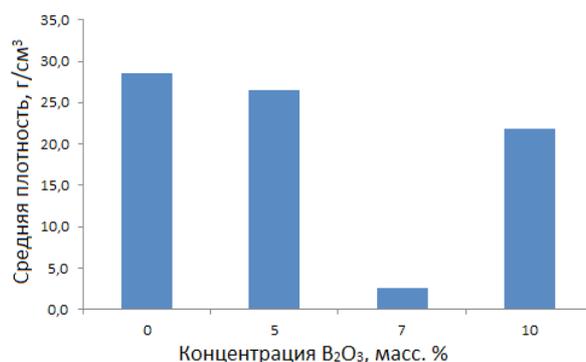


Рис. 5. Влияние концентрации добавки оксида бора на среднюю плотность керамики из АМШ

Однако такой уровень открытой пористости не позволяет получить изделие с высоким светопропусканием, и целесообразным является дальнейшее изучение влияния концентрации добавки на спекание и свойства алюмомагниевого шпинели.

Таким образом, в работе рассмотрена актуальность создания керамического материала на основе алюмомагниевого шпинели; исследовано влияние концентрации испаряющейся добавки оксида бора на свойства керамики из АМШ, показана тенденция развития технологии получения керамики с применением добавки В₂О₃.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–33–00507.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобылкин И.Ф. Материалы и структуры легкой бронезащиты / Кобылкин И.Ф., Селиванов В.В. – МГТУ им. Н.Э Баумана. – 2014. – 192 с.
2. Сайботалов Г.М. Использование Броневой Керамики для защиты агрегатов ракетных комплексов /. Сайботалов Г.М, Баранов М.Е. // Решетневские чтения: материалы XVIII Междунар. Науч. Конф., посвящ. 90-летию со дня рождения генер. Конструктора ракет.-космич систем акад. М.Ф. Решетнева. – Сиб. Гос. Аэрокосмич. Ун-т. Красноярск. – Ч.1. – 2014. – С. 333–335.
3. Вольнец Ф.К. Способы изготовления, структура и физикохимические свойства оптической керамики / ОМП. – 1973. – № 9. – С. 48–61.

4. Pallet P.J. Transparent armor / Pallet P. J., Gilde G. A., Dehmer P. G. // The AMPTIC Newsletter. – 2000. – Vol. 4. – № 3.
5. Павлюкова Л.Т./Павлюкова Л.Т., Е.С. Лукин, Н.А. Попова. Прозрачная керамика из алюмомагнезиальной шпинели // Тезисы докладов «VII конкурс проектов молодых ученых». 2013. с. 28–29.
6. Выдрик Г.А. Прозрачная керамика / Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Ф.Я. Харитонов. – М.: Энергия. – 1980. – 97 с.
7. Сенина М.О. Способы синтеза порошков алюмомагниевого шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) / Сенина М.О., Лемешев Д.О. // Успехи в химии и химической технологии. – ТОМ XXX. – 2016. – № 7. – С. 101–103.
8. L. B. Kong. Transparent Ceramics / L. B. Kong Y. Z. Huang, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. L. Dong, D. Y. Tang auth. – Springer. – 2015. – 734 p.
9. M. Ramisetty. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend / M. Ramisetty. S. Sastri, U. Kashalikar, L. M. Goldman, N. Nag // American Ceramic Society Bulletin. – Vol. 92. – № 2. – pp. 20–25.

REFERENCES

1. Kobylkin I.F. Materialy i struktury legkoj bronzashchity / Kobylkin I.F., Selivanov V.V. – MGTU im. N.EH Baumana. – 2014. – 192 p. (in Russian)
2. Sajbotalov G.M. Ispol'zovanie Bronevoj Keramiki dlya zashchity agregatov raketnyh kompleksov / Sajbotalov G.M, Baranov M.E. // Reshetnevskie chteniya: materialy XVIII Mezhdunar. Nauch. Konf., posvyashch. 90-letiyu so dnya rozhdeniya gener. Konstruktora raket.-kosmich sistem akad. M.F. Reshetneva. – Sib. Gos. Aehrokosmich. Un-t. Krasnoyarsk. – CH.1. – 2014. – pp. 333–335. (in Russian)
3. Volynec F.K. Sposoby izgotovleniya, struktura i fizikohimicheskie svoystva opticheskoy keramiki / OMP. – 1973. – № 9. – pp. 48–61. (in Russian)
4. Pallet P.J. Transparent armor / Pallet P. J., Gilde G. A., Dehmer P. G. // The AMPTIC Newsletter. – 2000. – Vol. 4. – № 3.
5. Pavlyukova L.T. / Pavlyukova L.T. ,E.S. Lukin, N.A. Popova. Prozrachnaya keramika iz alyumomagnezial'noj shpineli // Tezisy dokladov «VII konkurs proektov molodyh uchenyh». 2013. pp. 28–29. (in Russian)
6. Vydrik G.A. Prozrachnaya keramika / Vydrik G.A., Solov'eva T.V., F.YA. Haritonov. – M.: EHnergiya. – 1980. – 97 p. (in Russian)
7. Senina M.O. Sposoby sinteza poroshkov alyumomagnievoj shpineli dlya polucheniya opticheski prozrachnoj keramiki (obzor) / Senina M.O., Lemeshev D.O. // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. – ТОМ XXX. – 2016. – № 7. – pp. 101–103. (in Russian)
8. L. V. Kong. Transparent Ceramics / L. V. Kong Y. Z. Huang, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. L. Dong, D. Y. Tang auth. – Springer. – 2015. – 734 p.
9. M. Ramisetty. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend / M. Ramisetty. S. Sastri, U. Kashalikar, L. M. Goldman, N. Nag // American Ceramic Society Bulletin. – Vol. 92. – № 2. – pp. 20–25.