

УДК 666.792.22

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРУНДОВОЙ БРОНЕКЕРАМИКИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ СЛОЖНЫМИ ДОБАВКАМИ

**Плетнев Петр Михайлович,**

д-р техн. наук, профессор кафедры физики Сибирского государственного университета путей сообщения, Россия, 630049, г. Новосибирск, ул. Д. Ковальчук, 191. E-mail: PletnevPM@stu.ru

**Непечатов Юрий Кондратьевич,**

руководитель научно-технического отдела ООО «Керамик Инжиниринг», Россия, 630049, г. Новосибирск, Красный проспект, 220. E-mail: nuk3d@mail.ru

**Маликова Екатерина Владимировна,**

канд. техн. наук, ведущ. инженер-технолог ООО «Керамик Инжиниринг», Россия, 630049, г. Новосибирск, Красный проспект, 220. E-mail: chaplina@mail.ru

**Богаев Александр Андреевич,**

канд. техн. наук, начальник лаборатории ООО «Керамик Инжиниринг», Россия, 630049, г. Новосибирск, Красный проспект, 220. E-mail: bogaev@inbox.ru

*Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения качества и технологичности получения корундовой бронекерамики.*

**Цель работы:** повышение уровня физико-механических свойств и снижение энергетических затрат при получении корундовых бронезащитных элементов за счет применения малых добавок в составе корундовой керамики с установлением механизма их действия на формирование структуры и обеспечение высокого уровня баллистических показателей; разработка технологических режимов изготовления керамических изделий для серийного производства.

**Методы исследования:** изучение физико-химических процессов синтеза и формирование микроструктуры корундовой бронекерамики, модифицированной малыми добавками, с использованием рентгенофазового анализа, термогравиметрической дифференциально-сканирующей калориметрии, лазерной и ситовой гранулометрии, просвечивающей электронной микроскопии, методов определения физико-механических свойств.

**Результаты.** Рассмотрены физико-химические процессы получения корундовой керамики, модифицированной добавками сложного состава, включающие магний-алюмосиликатную эвтектическую смесь и оксиды магния, иттрия. Модифицирование комплексными добавками оказало положительное влияние на весь комплекс физико-механических характеристик керамики и обеспечило повышенный уровень ее баллистических свойств при одновременном снижении температуры спекания материала на 100 °С. Выявлена функциональная роль каждого компонента комплексной добавки на формирование микроструктуры корундовой керамики, при этом эвтектическая смесь снижает температуру спекания; оксид магния, образуя алюмомагниевою шпинель на зернах корунда, препятствует росту кристаллов, а оксид иттрия с образованием алюминатов иттрия в стыковочных узлах кристаллов способствует упрочнению материала. Приведено модельное представление о механизме действия добавок на формирование микроструктуры керамики. Разработаны составы и технологические режимы получения корундовой бронекерамики, которые внедрены в серийное производство.

### **Ключевые слова:**

Корундовая керамика, броневые свойства, эвтектическая смесь, малые добавки, микроструктура.

### **Введение**

Корундовая керамика в настоящее время является одним из распространенных видов броневой защиты, поскольку обладает хорошим сочетанием целевых свойств (плотностью, твердостью, прочностью и трещиностойкостью) [1–7].

С учетом специфических и постоянно возрастающих требований к целевым свойствам бронематериалов необходимо повышение качества корундовой керамики по физико-механическим характеристикам, основанное на формировании мелкокристаллической, равномерно зернистой структуры, и конкурентоспособной масштабной технологии получения

высококачественных бронезащитных элементов различной конфигурации. При этом, несмотря на то, что к настоящему времени разработано большое количество составов и технологий получения корундовой керамики, с высоким содержанием кристаллической фазы-корунда, основным ее недостатком остается высокая температура обжига изделий (1700–1800 °С). Поэтому общая тенденция по созданию энергосберегающих технологий предопределяет одновременно задачу по снижению температуры спекания корундовой керамики, используемой для бронезащиты.

В соответствии с концепцией, предложенной авторами [2, 3, 7–12], для достижения высоких ме-

ханических характеристик керамики необходимо руководствоваться следующими принципами: прочность материала обеспечивается мелкозернистой структурой и надежной связью по границам зерен; требуемая трещиностойкость может быть достигнута за счет дисперсных, вязких или метастабильных хрупких фаз, плотность определяется составом и оптимальными режимами формования и спекания изделий.

Температуру спекания корундовой керамики можно понизить в основном двумя принципиально разными способами [10]. Первый способ включает комплекс мер по повышению химической активности и оптимизации свойств основного компонента шихты – глинозема. Второй способ связан с введением модифицирующих добавок.

Важно отметить, что большинство зарубежных и отечественных исследователей [1, 8–15] используют при разработке составов корундовой керамики высокоочищенные субмикронные порошки с высоким содержанием  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ряд работ [16, 17] посвящен получению корундовой керамики с использованием ультрадисперсного порошка (УДП), причем УДП применяют как в качестве добавки, так и в качестве основного сырья.

В работах [11–15] отмечается, что керамика на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не содержащая модифицирующих добавок, характеризуется невысоким уровнем свойств, трудно регулируемой структурой, низкой плотностью. Для снижения температуры спекания, улучшения свойств алюмооксидной керамики применяют различные добавки, которые могут быть классифицированы по нескольким признакам: по количеству вводимых добавок (микро- и макродобавки), по числу компонентов добавки (одно- и многокомпонентные), по механизму спекания (жидко- и твердофазное спекание), по воздействию на основное вещество и т. д. [18].

Следует заметить, что по результатам исследований ученых РХТУ им. Д.И. Менделеева [8–13], НИИ ТПУ (г. Томск) [19, 20], СПбХТИ [21] при выборе спекающих добавок необходимо учитывать строение, характер и температуру появления жидкой фазы; размер ионного радиуса модификатора; энергию связи катион-модификатор – кислород в многокомпонентном расплаве; геометрию зёрен порошка, электростатическое состояние поверхности раздела твердой и жидкой фаз; поверхностное натяжение на границе твердая фаза – жидкость и др.

#### Методика экспериментов и характеристики исходных компонентов

В качестве основного компонента при получении корундовой бронекерамики был применен глинозём различных марок ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,0$  мас. %):

- СТ 800 FG фирмы Almatris Германия;
- СТ 1200 SG фирмы Almatris Германия;
- ГН производства Бокситогорского комбината.

Согласно рентгенофазовому анализу глинозем всех марок состоит не менее чем на 99,0 мас. % из кристаллической  $\alpha$ -фазы (PDF № 46–1212). Дифрак-

ционные максимумы, соответствующие  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , для всех марок глинозема идентичны друг другу.

В табл. 1 представлены основные характеристики глинозема, использованного в экспериментах, а на рис. 1 – микрофотографии глинозема различных марок.

Таблица 1. Характеристики глинозема различных марок

Table 1. Alumina oxide characteristics

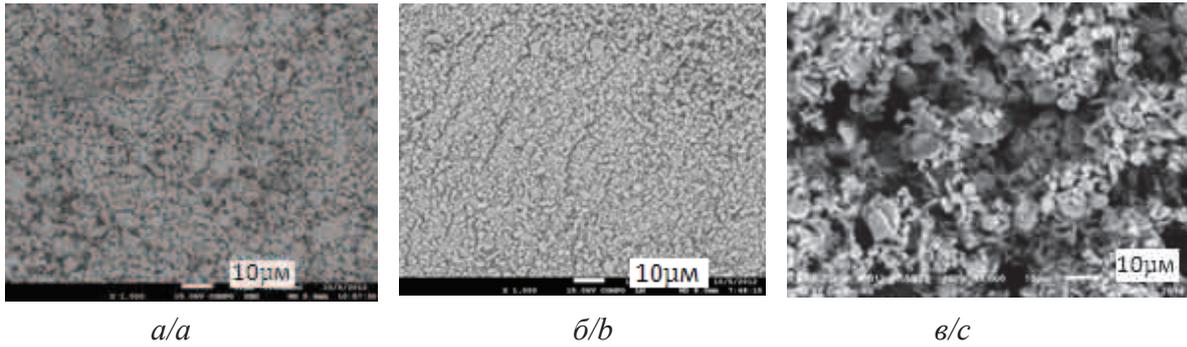
Свойства Features		Метод определения Test method	Almatris CT 800 FG	Almatris CT 1200 SG	Марка ГН, Бокситогорский Alumina oxide grade, boksitogorsky
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г Specific area, m <sup>2</sup> /g		Адсорбция азота (БЭТ) Nitrogen adsorption	0,9	3,1	0,3
Размер ча- стиц, мкм Particle size, ( $\mu$ )	D50	Лазерная дифракция Laser diffraction	3,5	1,3	22,0
	D90		6,7	3,2	38,4
Содержание $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мас. % $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ content, wt. %		РФА X-ray phase analysis	>99		

Глинозем марки СТ800FG представлен однородными по размеру сферическими зёрнами порошка, без заметной агломерации, а глинозем марки СТ 1200 SG имеет вид высокодисперсного порошка с высокой степенью агломерации зёрен. Глинозём марки ГН Бокситогорского производства является более крупнозернистым по сравнению с предыдущими марками.

Предварительные исследования показали, что плотность и прочностные характеристики корундовой бронекерамики в значительной мере зависят от качества основного компонента шихты – исходного глинозема, и качества гранулята: керамика на основе мелкозернистого глинозема марок Almatris СТ 800 FT, 1200 ST имеет повышенные значения плотности и механических свойств по сравнению с керамикой того же шихтового состава с использованием глинозема марки ГН ( $d_{\text{cp}}=22,0$  мкм) Бокситогорского комбината при одинаковых условиях обжига. Поэтому в дальнейшем разработка составов корундовой бронекерамики осуществлялась на основе глинозема марок фирмы Almatris.

Согласно общим представлениям о физико-химической природе используемых модифицирующих добавок при получении корундовой керамики нами с целью снижения температуры спекания бронеземента и повышения их эксплуатационных свойств были применены добавки сложного состава, включающие эвтектические смеси и монооксиды [22]. Применительно к корундовой бронекерамике практический интерес имеют эвтектические смеси в системе:  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

На производстве ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при получении корундовой бронекерамики использует-

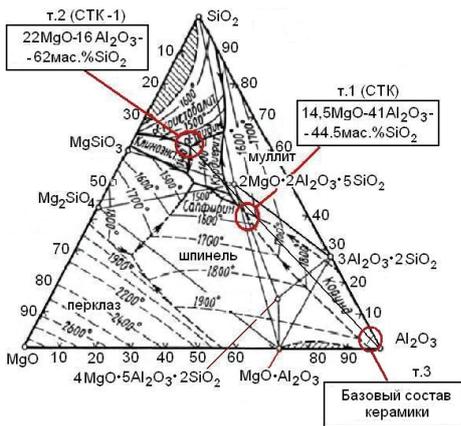


**Рис. 1.** Микрофотографии глинозема: а) производства фирмы Almatris марки СТ 800 FG; б) производства фирмы Almatris марки СТ 1200 SG; в) марки ГН производства Бокситогорского комбината

**Fig. 1.** Micrographs of alumina oxide: a) Almatris company CT 800 FG grade; b) Almatris company CT 1200 SG grade; c) GN grade of Boksitogorsk complex

ся плавнеобразующая композиция состава СТК, соответствующего т.1 на диаграмме состояния (рис. 2) с температурой образования эвтектики при 1450 °С. С целью снижения температуры спекания керамики на основании анализа тройной диаграммы состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  и построения температурных кривых плавкости был выбран состав т.2 (СТК-1) на диаграмме состояния с температурой образования эвтектики  $T_{эвтектики} = 1350$  °С. Преимущества СТК-1 в сравнении с СТК можно оценить по температурным кривым плавкости, представленным на рис. 3.

Температурные кривые нарастания количества расплава в керамике с эвтектической добавкой СТК-1 состава т.2 на диаграмме состояния лежат выше, чем с добавкой СТК состава т.1, что потенциально предопределяет лучшие условия для спекания материала.

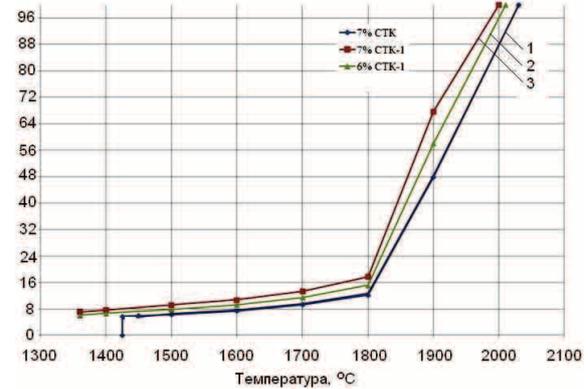


**Рис. 2.** Тройная диаграмма состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  и плавнеобразующие композиции составов СТК (точка 1) и СТК-1 (точка 2), состав корундовой керамики (точка 3)

**Fig. 2.** Triple state diagram of the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  and flux-forming compounds of STK (point 1) and STK-1 (point 2), alumina oxide compositions (point 3)

Исходными компонентами для получения эвтектических добавок служили:  $Al_2O_3$  (глинозем Almatris

СТ 800 FG),  $MgO$  (вводили через основной водный карбонат магния, пересчитывали на содержание оксида магния),  $SiO_2$  – оксид кварца. Каждый компонент предварительно измельчали до тонины  $d \leq 1$  мкм.



**Рис. 3.** Расчетные кривые плавкости керамики на основе оксида алюминия с добавками СТК и СТК-1 системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Керамика с добавкой: 1 – СТК (7,0 мас. %); 2 – СТК-1 (6,0 мас. %); 3 – СТК-1 (7,0 мас. %)

**Fig. 3.** Design curves of fusion of aluminum oxide-based ceramic with STK and STK-1 of the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Ceramics with: 1 – STK (7,0 wt. %); 2 – STK-1 (6,0 wt. %); 3 – STK-1 (7,0 wt. %)

После измельчения исходных компонентов и шихты эвтектических смесей СТК, СТК-1 они тщательно гомогенизировались. Компоненты смешивались сухим способом в фарфоровом керамическом барабане алюмооксидными цельбепсами при соотношении М:Ш=1:1 на валках с частотой вращения 70 об/мин в течение 6 часов. Затем шихты выгружались и подвергались термообработке в воздушной атмосфере при температурах ниже температуры образования эвтектики на 100 °С.

Фазовый состав эвтектических добавок (СТК и СТК-1) системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  после термообработки был представлен следующими соединениями: непрореагировавшие остатки корунда и кварца, алюмомагнезиальная шпинель и алюмосиликат магния. Преобладающей фазой оказался алю-

мосиликат магния – кордиерит, но для эвтектической смеси СТК-1 его количество было меньше, чем для состава СТК.

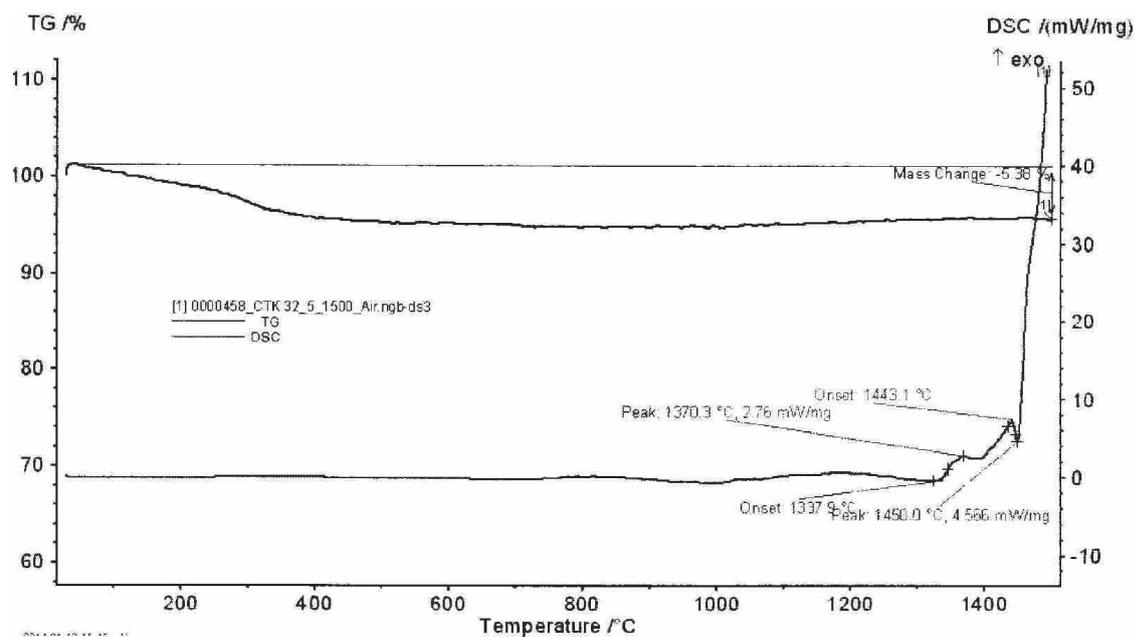
Надо полагать, что в процессе высокотемпературного спекания керамики промежуточные фазы эвтектических добавок – алюмомагнезиальная шпинель и алюмосиликат магния – совместно с исходными компонентами шихты образуют расплав, который способствует уплотнению материала. Фазовый состав эвтектических добавок в значительной мере определяет поведение керамики при обжиге и ее конечные свойства.

После термообработки добавки измельчались до среднего размера зерна 1–2 мкм.

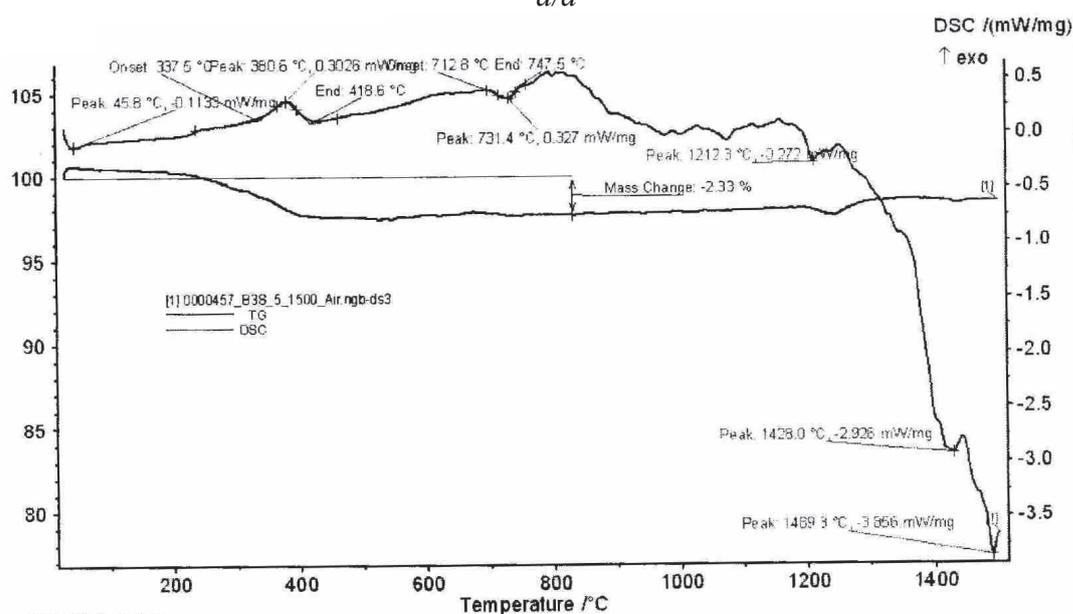
#### Результаты экспериментов

Экспериментальные составы с эвтектическими добавками представлены в табл. 2.

Основной компонент шихты – глинозем, с каждой эвтектической добавкой измельчался мокрым способом в шаровой мельнице при соотношении М:Ш=1:3 в течение 24 ч ( $d_{50} < 1,5$  мкм). В полученную суспензию вводилась технологическая связка. Пресс-порошок получали с помощью распыли-



a/a



b/b

Рис. 4. Термограммы добавки СТК-1 (а) и гранулята корундовой керамики с этой добавкой (б)

Fig. 4. Thermograms of STK-1 (a) mixture and alumina ceramic granulate with the same mixture (b)

тельного сушила. Образцы для исследования, представляющие собой призмы с размерами 45,2×5,5×5,5 мм (в необожжённом состоянии), прессовались на лабораторном одноосном гидравлическом прессе при  $P=100$  МПа. Сырая плотность образцов составляла 2,6 г/см<sup>3</sup>.

**Таблица 2.** Экспериментальные составы с эвтектическими смесями

**Table 2.** Test compositions with eutectic mixtures

№ состава Composition	Шихтовый состав, мас. %/Charging structure, wt. %			
	Глинозем Alumina oxide	Количество Amount	Эвтектическая смесь Eutectic mixture	Количество Amount
1	Almatis CT 800 FG	98,5	г.1 MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (СТК)	1,5
2			г.2 MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (СТК-1)	

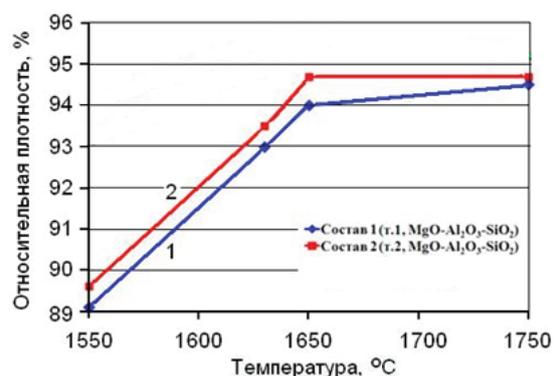
На рис. 4 представлены термограммы эвтектической смеси СТК-1 и пресс-порошка (гранулята) шихты состава 2, как наиболее предпочтительного состава для промышленного производства.

Согласно данным термического анализа необходимо отметить следующее. Для эвтектической смеси магний-алюмосиликатного состава (СТК-1) до температуры 400 °С наблюдается уменьшение массы без каких-либо тепловых эффектов на кривой ДСК. Проявление экзотермического эффекта (без изменения массы) с началом 1337 °С и завершением 1370 °С, вероятнее всего, связано со структурным фазообразованием в смеси с последующим её плавлением, о чем свидетельствуют эндоэффекты (без потери массы) с началом 1400 °С и завершением 1450 °С.

Термограмма гранулята корундовой керамики с эвтектической добавкой состава СТК-1 показывает, что до температуры 418 °С происходит удаление технологической связки с появлением экзоэффекта, затем в интервале 712–747 °С проявляется эндоэффект (без изменения массы). Надо полагать, что это связано с возможными структурными перестройками продуктов твердофазных реакций эвтектической смеси СТК-1, обогащенной глиноземом. Последующая серия эндоэффектов (без изменения массы), начиная с 1170–1212 °С и достигая максимума при 1428–1489 °С обусловлена плавлением эвтектической смеси.

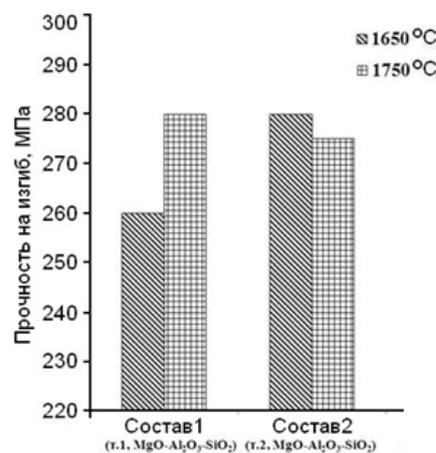
Такое постепенное нарастание количества расплава в керамике связано с обогащением эвтектической смеси новыми порциями глинозема, что сопровождается изменением состава расплава, смещением температуры плавления в область повышенных температур и равномерным уплотнением керамики.

На рис. 5, 6 приведены зависимости относительной плотности и прочности корундовой керамики с эвтектическими добавками от температуры обжига.



**Рис. 5.** Зависимость относительной плотности корундовой керамики с добавкой СТК (1) и СТК-1 (2) от температуры обжига

**Fig. 5.** Dependence of density rate of alumina ceramic with STK (1) and STK-1 (2) on burning temperature



**Рис. 6.** Гистограмма изменения прочности на изгиб корундовой керамики с добавками эвтектических смесей

**Fig. 6.** Bar chart of flexing strength variation of alumina ceramic with eutectic mixtures

Состав 2 с добавкой СТК-1 имеет пониженную температуру спекания 1650 °С по сравнению с составом 1 (добавка СТК) 1750 °С.

С целью повышения физико-механических характеристик керамики исследовалось влияние модифицирующих добавок оксидов иттрия и магния при введении их совместно с эвтектической добавкой СТК-1.

Известно, что при введении добавки MgO на поверхности зерен корунда образуется микронная прослойка магниальной шпинели, что способствует получению мелкозернистой структуры и, как следствие, повышению прочностных свойств материала. Добавка Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также положительно влияет на уменьшение внутрикристаллической пористости, на повышение прочностных характеристик, в том числе трещиностойкости, при сохранении высокого уровня диэлектрических параметров алюмооксидной керамики.

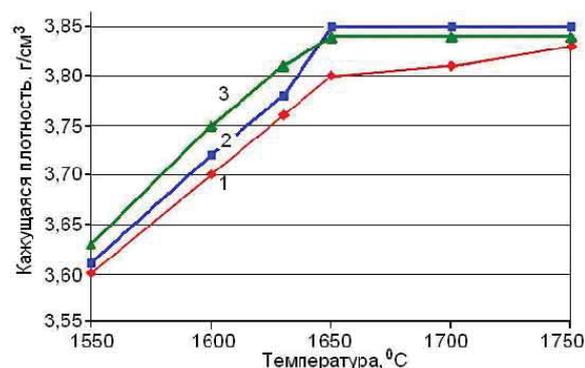
Исследуемые добавки в состав керамики вводились в виде оксида иттрия и карбоната магния (табл. 3).

**Таблица 3.** Экспериментальные составы со сложными добавками

**Table 3.** Test samples with complex mixtures

№ состава Composition	Шихтовой состав, мас. % / Charging structure, wt. %					
	Глинозем Alumina oxide	Кол-во Amount	Эвтектическая добавка Eutectic mixture	Кол-во Amount	Модификатор Modifier	Кол-во, сверх 100 % Amount over 100 %
2					-	-
5	Almatis CT 800 FG	98,5	г.2 MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (СТК-1)	1,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
10					MgCO <sub>3</sub>	0,5
					Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25

Корундовая керамика с добавками эвтектического состава СТК-1 и оксидом иттрия (состав 5) спекается при более низких температурах и имеет более высокую плотность материала по сравнению с составом 2 (рис. 7).



**Рис. 7.** Зависимость кажущейся плотности образцов от температуры обжига. Керамика с добавкой: 1 – СТК-1 (состав 2); 2 – СТК-1+MgO+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (состав 10); 3 – СТК-1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (состав 5)

**Fig. 7.** Dependence of samples apparent density on burning temperature. Ceramics with: 1 – STK-1 (composition 2); 2 – STK-1+MgO+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (composition 10); 3 – STK-1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (composition 5)

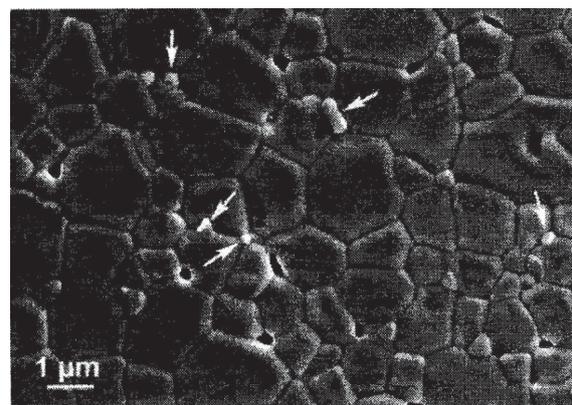
Интенсифицирующее действие добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на процессы уплотнения корундовой керамики проявляется во всем исследуемом интервале температур 1550–1750 °С, при этом эффект действия добавки в высокотемпературной области выражен сильнее, чем при низких температурах (1550–1600 °С). Уплотнение образцов происходит быстрее, что может быть связано с ускорением диффузионных процессов спекания с участием оксида иттрия. Добавка оксида иттрия уменьшает внутрикристаллическую пористость и сокращает количество микротрещин. Введение в состав 5 дополнительно карбоната магния (состав 10) способствует дальнейшему ускорению процессов спекания на начальных стадиях обжига.

Структурные исследования образцов, обожженных при 1650 °С показали, что микроструктура

ра керамики состава 2 представлена изометрическими и призматическими зёрнами корунда разной величины. Размер изометрических зёрен колеблется от 4 до 20 мкм, а призматической формы – от 6 до 25 мкм. Кроме того, наблюдается значительное количество внутри- и межкристаллических пор. Микроструктура образцов керамики с добавкой Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (состав 5) преимущественно состоит из кристаллов изометрической формы со средним размером зёрна не более 9 мкм. Основная часть пор вытеснена на границы зёрен. Микроструктура керамики состава 10 характеризуется еще более мелким размером зёрен и снижением пористости по сравнению с керамикой состава 5.

Надо полагать, что возможное образование тонкодисперсных пленок алюмомагнезильной шпинели и алюминатов иттрия, по-видимому, обеспечивает замедление миграции границ зёрен корунда и облегчает устранение внутрикристаллических пор.

Для выявления вероятного механизма упрочняющего действия на физико-механические свойства корундовой керамики добавки оксида иттрия был проведен анализ с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) керамики (состав 10), включающей в свой состав наряду с оксидом иттрия добавку СТК-1 и оксид магния.

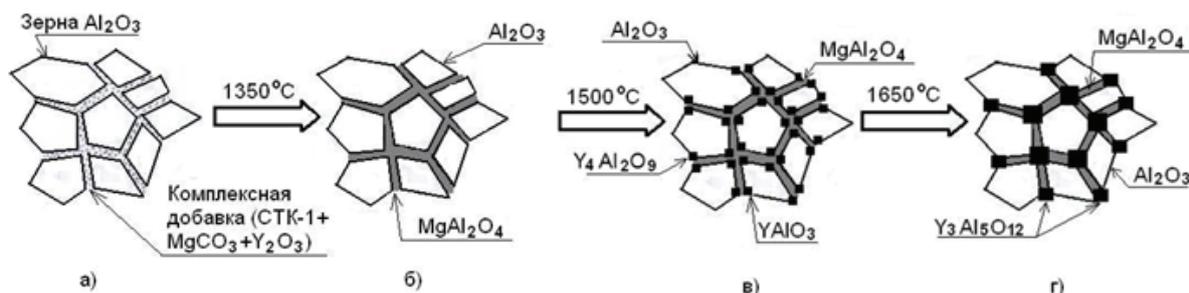


**Рис. 8.** Микрофотография корундовой керамики с добавкой оксида иттрия (белые образования, вероятно алюмоиттриевый гранат)

**Fig. 8.** Micrograph of corundum ceramic with yttrium oxide (white formations, probably yttrium-aluminum garnet)

Результаты ПЭМ показали следующие особенности структуры керамики. Фрагменты структуры с обогащенным содержанием иттрия преимущественно регистрируются на стыковых участках (узлах) кристаллической матрицы керамики (рис. 8). Такое концентрационное распределение иттрия в кристаллической матрице, видимо, связано с одновременно протекающими физико-химическими процессами образования расплава и алюмомагнезильной шпинели на зёрнах корунда.

Надо полагать, что диффузионное сосредоточение иттрия в энергетически активных зонах (стыках) микроструктуры керамики предопределяет



**Рис. 9.** Модельная схема действия компонентов комплексной добавки на формирование микроструктуры корундовой керамики

**Fig. 9.** Model scheme of complex mixture components action on formation of corundum ceramic microstructure

наибольшие потенциальные возможности образования алюминатов иттрия. Это подтверждается результатами исследований других авторов по взаимодействию оксида иттрия с высокочистым оксидом алюминия при стехиометрическом и нестехиометрическом соотношениях компонентов [23]. Образующиеся соединения иттрия с корундом в наиболее критичных, с точки зрения прочности, элементах структуры выполняют роль скрепляющего материала для сшивки кристаллической матрицы керамики и при действии ударных нагрузок будут релаксировать возникающие механические напряжения в опасных узлах структуры материала и повышать баллистические свойства керамики.

Поскольку в формировании плотной, мелкозернистой микроструктуры и, следовательно, в достижении высоких баллистических характеристик корундовой керамики принимают участие компоненты комплексной добавки (СТК-1, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), то, по нашему представлению, роль каждого компонента в этом процессе модельно можно представить следующей схемой (рис. 9).

Принимая во внимание температурный режим обжига и состав корундовой керамики можно выделить наиболее важные этапы в формировании её микроструктуры:

- исходное состояние структуры сформированной (отпрессованной) заготовки: неупорядоченное расположение зерен глинозема, окруженных пластификатором и компонентами комплексной добавки;
- нагрев до 1350 °С. Вероятные процессы и реакции: удаление пластификатора, появление расплава из магний-алюмосиликатной смеси (СТК-1), разложение карбоната магния по реакции  $MgCO_3 = MgO + CO_2$ , начало образования алюмомагниевого шпинели по реакции:  $MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$  на зернах глинозема;
- нагрев в интервале температур 1350–1500 °С. Вероятные процессы и реакции: интенсивное образование  $MgAl_2O_4$  на зернах корунда, нарастание расплава эвтектической смеси с обогащением  $Al_2O_3$ , уплотнение заготовок за счет твердофазных реакций, образование алюминатов иттрия в стыковочных узлах по реакции  $2Y_2O_3 + Al_2O_3 = Y_4Al_2O_9 \rightarrow Y_4Al_2O_9 + Al_2O_3 = 4YAlO_3$ ;

- нагрев в интервале 1500–1650 °С. Вероятные процессы и реакции: интенсивное твердофазное спекание; образование алюмоитриевого граната в узлах стыковки кристаллов корунда по реакции  $3YAlO_3 + Al_2O_3 = Y_3Al_5O_{12}$ ; завершение «сшивки» кристаллической матрицы структуры корундовой керамики.

В табл. 4 приведены свойства исследуемых составов корундовой керамики, из которых следует, что введение добавок Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO (составы 5 и 10) оказывает положительное влияние на весь комплекс физико-механических характеристик, значительно повышая его уровень по сравнению с керамикой без добавок. Особенно это проявляется на показателях прочности, модуля упругости и трещиностойкости.

**Таблица 4.** Физико-механические свойства образцов исследуемых составов корундовой керамики, обожженной при температуре 1650 °С

**Table 4.** Physical and mechanical features of the corundum ceramic samples burned at 1650 °С

Характеристики Features	Обозначение керамики/Ceramic		
	Состав 2 Composition 2	Состав 5 Composition 5	Состав 10 Composition 10
Плотность, г/см <sup>3</sup> Density, g/cm <sup>3</sup>	3,78	3,85	3,86
Водопоглощение, % Water absorption, %	0,02	0,01	0,01
Микротвердость по Виккерсу, ГПа Vickers hardness, hPa	15,3	15,8	16,7
Трещиностойкость, МПа·м <sup>0,5</sup> Crack resistance, МПа·м <sup>0,5</sup>	3,20	5,86	5,64
Предел прочности при изгибе, МПа Bending strength, МПа	243	320	340
Модуль упругости, МПа Elasticity modulus, МПа	300	350	374
Скорость прохождения ультразвука, м/с Ultrasound propagation velocity, m/s	9200	10260	10570

**Выводы**

1. Для снижения температуры спекания корундовых изделий базового состава с использованием добавки СТК с температурой плавления 1450 °С целесообразно использовать эвтектическую смесь СТК-1 с температурой плавления 1350 °С в области кристаллизации метасиликата магния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  с компонентным составом  $MgO-22,0; Al_2O_3-16,0; SiO_2-62,0$  мас. %.
2. Применение низкотемпературной эвтектической смеси (содержание не более 1,5 мас. %) состава СТК-1 в составе корундовой керамики на основе высококачественного с содержанием  $\alpha-Al_2O_3$  более 99,0 мас. % глинозема обеспечивает заметное на 100 °С снижение температуры спекания изделий

по сравнению с базовым составом. Применение малых добавок (0,3–0,5 мас. %) – оксидов магния и иттрия – совместно с эвтектической смесью СТК-1 в составах корундовой керамики на основе высококачественного глинозема фирмы Almatix (Германия) вследствие индивидуального действия каждого компонента добавки на физико-химические процессы спекания способствует формированию равномерной зернистой, плотной структуры и приданию материала высокого уровня физико-механических свойств и бронестойкости.

3. Разработанные составы и технологические процессы получения корундовой бронекерамики прошли широкую промышленную апробацию и внедрены в серийное производство.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. A Review of Ceramics for Armor Applications / P.G. Karandikar, G. Evans, S. Wong, M.K. Aghajanian // 32<sup>nd</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites. – Daytona Beach, January 2008. Rev. 3 Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2008. – V. 29. – № 6. – P. 178–191.
2. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики. – М.: Наука, 1996. – 160 с.
3. Введение в техническую керамику / под ред. В.Я. Шевченко. – М.: Наука, 1993. – 112 с.
4. Неорганическое материаловедение. В 2-х т. / под ред. Г.Г. Гнезина, В.В. Скорохода. – Киев: Наукова думка, 2010. – Т. 2. – Кн. 1. – 854 с.
5. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев и др. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 380 с.
6. Разрушение керамики и её сопротивление внедрению высокоскоростных ударников / Б.А. Галанов, О.Н. Григорьев, С.М. Иванов и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 5. – С. 8–15.
7. Medvedovski E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. P. 1 // Ceramics International. – 2010. – V. 36. – P. 2103–2115.
8. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 1. – С. 5–14.
9. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики (продолжение) // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 2. – С. 9–18.
10. Павлушкин Н.М. Спеченный корунд. – М.: Стройиздат, 1961. – 208 с.
11. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. II. Обоснование принципов выбора добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 4. – С. 2–13.
12. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. II. Обоснование принципов выбора добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики (продолжение) // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 5. – С. 2–9.
13. Новые виды корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров и др. // Конструкционные материалы. – 2001. – № 3. – С. 10–15.
14. Takehiko Hirata, Katsunori Akiyama, Hirokazu Yamamoto. Sintering behavior of  $Cr_2O_3-Al_2O_3$  ceramics // Ceramics International. – 1999. – V. 25. – P. 723–726.
15. Yung-Fu Hsu, Sea-Fue Wang, Ta-Wui Cheng. Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine- $Al_2O_3$  powder // Materials Science and Engineering. – 2003. – V. 362. – P. 300–308.
16. Sathiyakuman M., Gnanam F.B. Influence of additives on density, microstructure and mechanical properties of alumina // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – V. 133. – P. 282–286.
17. Kim S.W., Cockcroft S.L., Khalil K.A., Ogi K. Sintering behavior of ultra-fine  $Al_2O_3-(ZrO_2+X \text{ mol } \% Y_2O_3)$  ceramics by high-frequency induction heating // Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 527. – P. 4926–4931.
18. Влияние добавок оксидов иттрия и магния на характеристики корундовой бронекерамики / Е.В. Маликова, Ю.К. Непочатов, П.М. Плетнев и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 4–5. – С. 35–39.
19. Функциональная керамика / В.И. Верещагин, П.М. Плетнев, А.П. Суржиков, В.Е. Федоров. – Новосибирск, Наука, 2004. – 348 с.
20. Лотов В.А., Добролюбов А.Т. Кинетика спекания корундовой керамики с микродобавками // Стекло и керамика. – 1997. – № 11. – С. 10–12.
21. Орданьян С.С., Самохвалова Т.Н., Зайцев Г.П. Корундовая керамика с пониженной температурой спекания // Огнеупоры. – 1992. – № 4. – С. 10–12.
22. Влияние комплексных добавок на спекание и броневые свойства корундовой керамики / Ю.К. Непочатов, Е.В., Маликова П.М. Плетнев и др. // Огнеупоры и техническая керамика – 2013. – № 10. – С. 14–19.
23. Sintering kinetics of  $Al_2O_3$  powder / Wenming Zeng, Lian Gao, Linhua Gui, Jinkun Guo // Ceramics International. – 1999. – V. 25. – P. 723–726.

Поступила 27.06.2014 г.

UDC 666. 792. 22

## TECHNOLOGY OF PRODUCING CORUNDUM ARMOR CERAMICS MODIFIED WITH COMPLEX ADDITIVES

**Petr M. Pletnev,**

Dr. Sc., Siberian Transport University, 191, Dusi Kovalchuk Street, Novosibirsk,  
630049, Russia. E-mail: PletnevPM@stu.ru

**Yury K. Nepochatov,**

LLC «Ceramic Engineering», 220, Krasny Prospekt, Novosibirsk, 630049, Russia.  
E-mail: nuk3d@mail.ru

**Ekaterina V. Malikova,**

Cand. Sc., LLC «Ceramic Engineering», 220, Krasny Prospekt, Novosibirsk,  
630049, Russia. E-mail: chaplina@mail.ru

**Aleksandr A. Bogaev,**

Cand. Sc., LLC «Ceramic Engineering», 220, Krasny Prospekt, Novosibirsk,  
630049, Russia. E-mail: bogaev@inbox.ru

*The relevance of research is caused by the necessity to improve the structure and technologies for producing corundum armor elements. The main aim of the research is to increase the level of physico-mechanical features and to reduce the use of small additives in composition of corundum ceramics applying the mechanism of their effect on structure formation and ensuring a high level of ballistic performance; to develop the technological models for chain production of ceramic products.*

**Methods:** study of physico-chemical processes of synthesis and formation of microstructure of corundum armor elements, modified with small additives using X-ray phase analysis, thermogravimetric differential scanning calorimetry, laser and sieve grading transmission electron microscopy methods for determining physico-mechanical properties.

**Results.** The authors have studied physical-chemical processes of preparing corundum ceramics modified with the complex additives consisting of magnesium-aluminosilicate eutectic mixture and oxides of magnesium and yttrium. Modification with the complex additives had positive influence on the whole complex of physical and mechanical characteristics of ceramics and provided the increased level of ballistic properties while reducing the sintering temperature of the material at 100 °C. The authors determined the functional role of each component in the complex additive on formation of micro-structure of corundum ceramics. The eutectic mixture reduces sintering temperature; magnesium oxide prevents crystals growth forming aluminum-magnesium spinel on corundum grains; yttrium oxide promotes material hardening at yttrium aluminate formation in docking stations of crystals. The paper introduces the model representation of the additives action on ceramics micro-structure formation. The authors developed the compositions and technologies of preparing corundum armor elements which were introduced into serial production.

### Key words:

Corundum ceramics, armor properties, eutectic mixture, small additives, micro-structure.

### REFERENCES

1. Karandikar P.G., Evans G., Wong S., Aghajanian M.K. A Review of Ceramics for Armor Applications. 32<sup>nd</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites. Daytona Beach, January 2008. Rev. 3 *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2008, vol. 29, no. 6, pp. 178–191.
2. Barinov S.M., Shevchenko V.Ya. *Prochnost tekhnicheskoy keramiki* [Technical ceramics strength]. Moscow, Nauka Publ., 1996. 160 p.
3. *Vvedenie v tekhnicheskuyu keramiku* [Introduction into technical ceramics]. Ed. by V.Ya. Shevchenko. Moscow, Nauka Publ., 1993. 112 p.
4. *Neorganicheskoe materialovedenie* [Inorganic material sciences]. Ed. by G.G. Gnesin, V.V. Skorokhod. Kiev, Naukova dumka Publ., 2010. Vol. 2, B. 1, 854 p.
5. Garshin A.P., Gropyanyov V.M., Zaytsev G.P. *Keramika dlya mashinostroeniya* [Ceramics for machine building industry]. Moscow, Nauchtekhlitizdat Publ., 2003. 380 p.
6. Galanov B.A., Grigorev O.N., Ivanov S.M. Razrushenie keramiki i ee soprotivlenie vnedreniyu vysokoskorostnykh udarnikov [Ceramics destruction and its resistance to introduction of high-speed hammers]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2004, no. 5, pp. 8–15.
7. Medvedovski E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. P.1. *Ceramics International*, 2010, vol. 36, pp. 2103–2115.
8. Lukin E.S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturoy [Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure]. Ch.I. Vliyanie agregatsii poroshkov oksidov na spekanie i mikrostrukturu keramiki [P.I. Oxide powder aggregation on ceramics sintering and microstructure]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 1996, no. 1, pp. 5–14.
9. Lukin E.S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturoy [Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure]. Ch. I. Vliyanie agregatsii poroshkov oksidov na spekanie i mikrostrukturu keramiki (prodolzhenie) [P. I. Oxide powder aggregation on ceramics sintering and microstructure (continuation)]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 1996, no. 2, pp. 9–18.
10. Pavlushkin N.M. *Spechenny korund* [Sintered corundum]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1961. 208 p.
11. Lukin E.S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturoy [Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure]. Ch. II. Obosnovanie print-sipov vybora dobavok, vliyayushchikh na stepen spekaniya oksid-

- noy keramiki [Substantiation of the principles of selecting additives affecting the oxide ceramics sintering degree]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 1996, no. 4, pp. 2–13.
12. Lukin E.S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturoy [Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure]. Ch. II. Obosnovanie printsipov vybora dobavok, vliyayushchikh na stepen spekaniya oksidnoy keramiki (prodolzhenie) [Substantiation of the principles of selecting additives affecting the oxide ceramics sintering degree (continuation)]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 1996, no. 5, pp. 2–9.
  13. Lukin E.S., Makarov N.A. Novye vidy korundovoy keramiki s dobavkami evteticheskikh sostavov [New types of corundum ceramics with eutectic compositions]. *Konstruktivnye materialy*, 2001, no. 3, pp. 10–15.
  14. Takehiko Hirata, Katsunori Akiyama, Hirokazu Yamamoto. Sintering behavior of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics. *Ceramics International*, 1999, vol. 25, pp. 723–726.
  15. Yung-Fu Hsu, Sea-Fue Wang, Ta-Wui Cheng. Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder. *Materials Science and Engineering*, 2003, vol. 362, pp. 300–308.
  16. Sathiyakuman M., Gnanam F.B. Influence of additives on density, microstructure and mechanical properties of alumina. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, vol. 133, pp. 282–286.
  17. Kim S.W., Cockcroft S.L., Khalil K.A., Ogi K. Sintering behavior of ultra-fine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $(\text{ZrO}_2 + X \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3)$  ceramics by high-frequency induction heating. *Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 527, pp. 4926–4931.
  18. Malikova E.V., Nepochatov Yu.K., Pletnev P.M. Vliyanie dobavok oksidov ittriya i magniya na kharakteristiki korundovoy bronekeramiki [Influence of yttrium and magnesium oxides additives on corundum ceramics characteristics]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2013, no. 4–5, pp. 35–39.
  19. Vereshchagin V.I., Pletnev P.M., Surzhikov A.P., Fedorov V.E. *Funktsionalnaya keramika* [Functional ceramics]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2004. 348 p.
  20. Lotov V.A., Dobrolyubov A.T. Kinetika spekaniya korundovoy keramiki s mikroobavkami [Kinetics of sintering corundum ceramics with microadditives]. *Steklo i keramika*, 1997, no. 11, pp. 10–12.
  21. Ordanyan S.S., Samokhvalova T.N., Zaytsev G.P. Korundovaya keramika s ponizhennoy temperaturoy spekaniya [Corundum ceramics with low sintering temperature]. *Ogneupory*, 1992, no. 4, pp. 10–12.
  22. Nepochatov Yu.K. Malikova E.V., Pletnev P.M. Vliyanie kompleksnyh dobavok na spekanie i bronevye svoystva korundovoy keramiki [Complex additives influence on sintering and armor features of corundum ceramics]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2013, no. 10, pp. 14–19.
  23. Wenming Zeng, Lian Gao, Linhua Gui, Jinkun Guo. Sintering kinetics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder. *Ceramics International*, 1999, vol. 25, pp. 723–726.

Received: 27 June 2014.