

На правах рукописи



Непочатов Юрий Кондратьевич

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
КОРУНДОВОЙ БРОНЕКЕРАМИКИ С РАДИОПОГЛОЩАЮЩИМ
ФЕРРИТ-СОДЕРЖАЩИМ ПОКРЫТИЕМ**

05.17.11 — Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск — 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский государственный университет путей сообщения» и в ООО «Керамик Инжиниринг»

Научный руководитель:

Плетнев Петр Михайлович,
доктор технических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Бурученко Александр Егорович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика» Сибирского федерального университета, (г. Красноярск)

Макаров Николай Александрович, доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая технология керамики и огнеупоров», ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (г. Москва).

Ведущая организация:

ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

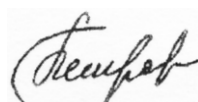
Защита состоится «30» сентября 2014 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО Национального исследовательского Томского политехнического университета и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist> .

Автореферат разослан « » июля 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.269.08,
д.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Эффективность и боеспособность современных технических средств вооружения и сохранение личного состава в значительной степени определяются уровнем применяемых броневой и радиолокационной защит, которые, в свою очередь, зависят от качества и экономической доступности используемых для этих целей материалов.

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

С учетом специфических и постоянно возрастающих требований к целевым свойствам бронематериалов необходима разработка корундовой керамики с повышенным уровнем физико-механических характеристик, базирующегося на формировании мелкокристаллической, равномернозернистой ее структуры, и конкурентоспособной масштабной технологии получения высококачественных бронееlementов различной конфигурации.

Несмотря на то, что к настоящему времени разработано большое количество составов и технологий получения корундовой керамики, основным ее недостатком остается высокая температура обжига изделий ($1700-1800^{\circ}\text{C}$), поэтому общая тенденция по созданию энергосберегающих технологий предопределяет задачу по снижению температуры спекания корундовой керамики, используемой для бронезащиты. Решение этой задачи является актуальным, приоритетным.

Не менее важной задачей является создание эффективных радиопоглощающих слоев на бронезащите. При решении этой задачи важными вопросами являются: научно-обоснованный выбор поглотителей, разработка способов нанесения и повышения уровня радиопоглощающих свойств композиционных поглотителей электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне.

Работы, положенные в основу диссертации выполнялись в рамках государственных научных и научно-технических программ: Минобрнауки России «Создание промышленного производства изделий из функциональной и конструкционной наноструктурированной керамики для высокотехнологичных отраслей» шифр 2010-218-01-140 от 07 сентября 2010г.; Минпромторгом НСО «Государственная поддержка научно-производственных центров в Новосибирской области на 2011–2013 годы»; «Создание промышленного производства изделий из наноструктурированной керамики на базе ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» совместно с ОАО «РОСНАНО» 2010–2014 гг.

Объекты исследования: корундовая бронекерамика на основе оксида алюминия с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас.% и радиопоглощающим феррит-содержащим покрытием.

Предмет исследования: физико-химические процессы формирования микроструктуры и свойств корундовой керамики, модифицированной малыми добавками; радиопоглощающие свойства защитных покрытий с наполнителями разной физико-химической природы.

Цель работы: Разработка составов и технологии корундовой бронекерамики на основе оксида алюминия с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас.% и радиопоглощающим феррит-содержащим покрытием, работающим в СВЧ-диапазоне.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование химического, фазового, дисперсного составов основного компонента шихты корундовой керамики — глинозема разных производителей.
2. Выбор эвтектических смесей в качестве модифицирующих добавок корундовой бронекерамики в системах: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; MnO-TiO_2 .
3. Разработка составов корундовой бронекерамики с пониженной температурой спекания с применением высококачественного глинозема ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас.%) и эвтектических, комплексных добавок.
4. Исследование физико-химических процессов формирования микроструктуры и свойств модифицированных составов корундовой керамики.
5. Исследование физико-механических характеристик разработанных составов корундовой керамики.
6. Разработка технологии получения корундовых бронезащитных элементов различной конфигурации.
7. Научно-обоснованный выбор ферритовых поглотителей для радиопоглощающих покрытий с учетом технологических факторов их получения и режимов работы.
8. Исследование радиопоглощающих свойств феррит-содержащих покрытий в СВЧ-диапазоне.
9. Разработка технологических основ получения бронерадиопоглощающих элементов, работающих в СВЧ-диапазоне и удовлетворяющих техническим требованиям по баллистике.

Научная новизна

1. Установлено, что введение в шихту корундовой керамики на основе глинозема с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас. % и эвтектических смесей (до 1,5 мас.%), находящихся в низкотемпературных областях диаграмм состояния систем: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; MnO-TiO_2 , способствует снижению температуры спекания изделий на 50-120 °С за счет образования при обжиге микроколичеств расплава и проявления сил поверхностного натяжения между кристаллами корунда, интенсифицирующих процессы твердофазного спекания материала. Эффект снижения температуры спекания определяется составом

эвтектической смеси с возрастанием в ряду систем: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 \rightarrow \text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 \rightarrow \text{MnO-TiO}_2$.

2. Установлено, что дополнительное введение в шихту оксидов магния и иттрия с соотношением $\text{MgO: Y}_2\text{O}_3$ как 1,5:1,0, совместно с эвтектической смесью $\text{MgO} - 22,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16,0$; $\text{SiO}_2 - 62,0$ мас.% формирует при спекании равномернозернистую, мелкокристаллическую структуру корундовой керамики за счет блокирующего действия алюмомагнезимального слоя на зернах корунда и укрепления алюминатами иттрия узлов кристаллической матрицы, что обеспечивает материалу высокий уровень физико-механических свойств – высокую баллистическую стойкость при одновременном снижении температуры обжига изделий на 100–150°C.
3. Установлено, что магнито жесткие и магнитомягкие ферритовые наполнители различных составов обладают высоким уровнем поглощения электромагнитного излучения (коэффициент отражения достигает значений -10÷ -25 дБ). В частотной зависимости поглощения проявляются размытые экстремумы, которые для ферритов со структурой шпинели (Ni-Zn , Mn-Zn , Li и Bi -ферриты) сдвинуты в область повышенных частот по сравнению с гексагональными (Ba , Ba-Zn , Sr-Zn , Ba-Co -ферриты) ферритами. Характерная частотная зависимость радиопоглощающих свойств шпинельных ферритов свидетельствует о едином механизме поглощения электромагнитного излучения.
4. Установлено, что эффективное широкополосное поглощение электромагнитного сигнала в СВЧ-диапазоне обеспечивается многослойным покрытием, состоящим из композиции с наполнителями: карбонильного железа, дискретных углеродных волокон и порошкообразного феррита в соотношении 2:1:3. Регулирование уровня поглощения электромагнитного сигнала осуществляется соотношением компонентов в композиции и сочетанием различных видов наполнителей в покрытии.

Практическая значимость

1. Разработаны составы корундовой бронекерамики на основе глинозема фирмы Almatix с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас.%, модифицированной эвтектическими и комплексными добавками, с температурой спекания материала 1550-1650 °C.
2. Разработана технология, обеспечивающая получение модифицированной корундовой бронекерамики с высоким уровнем физико-механических свойств и бронестойкостью (плотность не менее 3,8 г/см³, прочность при изгибе не менее 280 МПа, модуль упругости не менее 300 ГПа, вязкость разрушения - трещиностойкость не менее 3,5 МПа*м^{1/2}).
3. Разработана базовая технология получения бронезащитных элементов различной конструкции (более 30 видов) из корундовой керамики, модифицированной эвтектической добавкой магний-алюмосиликатного состава и оксидом иттрия.

4. Предложено в качестве эффективных поглотителей электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне использовать промышленные марки марганец-цинковых (марки 3000НМС, 2500НМС, 6000НМ1), никель-цинковых (марка 600НН) ферритов и ряд экспериментальных составов феррита бария, барий-цинкового и литиевого ферритов.
5. Предложены технологические приемы закрепления ферритовых поглотителей на бронезементах с применением эпоксидного клея, полиуретана и легкоплавких эвтектических смесей на основе стеклообразующего оксида бора.
6. Разработанные составы корундовой керамики и технологии прошли апробацию в опытно-промышленных условиях и внедрены в серийное производство ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» (г. Новосибирск).

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней: II, III, IV Международная специализированная конференция и выставка КерамСиб «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», (г. Новосибирск, 2010-2011г.; г.Москва, 2012г.); XII Международная научно-практическая конференция «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», (Москва, 2012 г.); XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 2012г.); Всероссийская научно-практическая конференция «Качество и инновации – основа современных технологий», (г.Новосибирск, 2012г.); XXVI научно-практическая конференция «Технические науки – от теории к практике», (г. Новосибирск, 2013г.); научно-техническая конференция «Электронные и электромеханические системы и устройства» (г.Томск, 2013г.).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 152 наименований и 4 приложений. Работа изложена на 174 страницах, содержит 46 таблиц и 62 рисунка.

Публикации по работе

По материалам диссертации опубликовано 19 работ в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах Всероссийских и Международных конференциях, в том числе 2 статьи в специализированных научных журналах, рекомендованных ВАК, получено 4 патента.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследования, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены виды и свойства керамических бронезащитных материалов, которые по сравнению с другими бронематериалами (сталь, титановые сплавы, полиарамидные ткани) имеют несомненные преимущества по массе бронезащитных элементов и защитным характеристикам по отношению к наиболее высокоэнергетическим видам огнестрельного оружия.

Корундовая бронекерамика является одним из востребованных видов материалов, используемых для этих целей, благодаря достаточно высокому уровню прочностных характеристик и технологическим возможностям производства. Однако, имеющиеся промышленные составы корундовой бронекерамики с высоким содержанием глинозема (более 98,0 мас. %) для наилучшего спекания требуют высоких температур обжига ($\sim 1700\div 1800^\circ\text{C}$), что влечет за собой значительные энергетические затраты и повышение стоимости продукции. Поэтому основными задачами по созданию керамических бронематериалов являются повышение эксплуатационных свойств и снижение энергоемкости продукции за счет снижения температуры спекания керамики.

На основе анализа отечественных и зарубежных источников, работ научных школ по исследованию в этой области (отечественные ученые — Н.М. Павлушкин, А.С. Бережной, И.С. Кайнарский, В.Л. Балкевич, Е.С. Лукин, В.И. Верещагин и др., зарубежные — С.Е. Borsa, М. Sathiyakumar, F.D. Gnanam, Takayasu Ikegami, Stefan Postrach, Chih-Jen Wang, Jin-min Chen) следует, что наиболее эффективным для снижения температуры спекания корундовой керамики является метод модифицирования сложными добавками. Применение этого метода должно быть основано на учете кристаллохимических характеристик оксидов-модификаторов и способности применяемых компонентов к образованию эвтектических смесей, следует особое внимание уделять качеству основного компонента шихты — глинозема (содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас. %).

Современные средства вооружения должны иметь, наряду с броневой защитой, радиолокационную защиту. Решение задачи по созданию эффективных радиопоглощающих материалов (РПМ) и поглотителей, обеспечивающих заданное ослабление электромагнитного сигнала на СВЧ-диапазоне может быть реализовано путем разработки слоистого бронерадиопоглощающего элемента, включающего корундовую бронекерамику, согласующий и поглощающий слои, состоящие из порошкообразных наполнителей на основе полимерного связующего.

На основании анализа состояния исследуемой проблемы были сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе приведены свойства основного компонента шихты корундовой бронекерамики — глинозема разных производителей, исходных компонентов для получения эвтектических смесей, модифицирующих добавок, а также наполнителей РПМ в виде ферритов, порошкообразного карбонильного железа и дискретных углеродных волокон.

Согласно результатам дисперсионного анализа, рентгенофазового анализа (РФА), микроскопии порошков глинозема различных изготовителей установлено, что по фазовому составу глинозем марок СТ 800 FG и СТ 1200 SG фирмы Almatiss (Германия) и марки ГН отечественного производства (Бокситогорского комбината) идентичны друг другу (содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас.%), но глинозем марки ГН представлен крупнозернистым порошком ($d_{ср} \sim 20 \mu\text{м}$) по сравнению с глиноземом фирмы Almatiss ($d_{ср} \sim 1\text{--}3 \mu\text{м}$) и имеет большее содержание примесей. Для экспериментальных исследований был использован глинозем марок СТ 800 FG и СТ 1200 SG фирмы Almatiss, содержащий $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас. % и минимальное количество примесей (менее 0,5 мас.%).

При приготовлении эвтектических смесей, экспериментальных составов корундовой бронекерамики и ферритовых поглотителей были использованы химические вещества повышенной чистоты, удовлетворяющие техническим требованиям стандартов и технических условий этих классов керамики.

Методы исследования, методики определения и испытания свойств образцов и изделий. Рентгенофазовый анализ исходных порошков, синтезируемых материалов и обожженных образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для оценки текстурных и структурных параметров, таких как: морфология, размер частиц, их распределение в матрице материала был использован инструментальный метод — сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией MIRA 3LMU производства TESCAN, a.s.). Гранулометрический анализ порошков осуществлялся с применением лазерного анализатора SK.LASER.MICRON SIZER PRO-700 (Япония), дифференциально-термический и термогравиметрический анализы проб выполнялись на дериватографе системы ТА марки SDT Q600. Физико-механические характеристики (плотность, прочность при изгибе, твердость, трещиностойкость) разработанных составов корундовой бронекерамики определялись по стандартным методикам (ГОСТ 2409-95, ГОСТ 9450-76, ГОСТ 473.11-81). Определение поглощающих свойств феррит-содержащих покрытий выполнялось на образцах в виде шайбы с помощью коаксиальной линии и короткозамыкателя, а также на образцах в виде панели (200×200×14 мм) с помощью панорамного измерителя КСВН и волноводного измерительного тракта (согласно ГОСТ Р 50011-92).

В заключении главы 2 приводится и обосновывается структурно-методологическая схема исследований.

Третья глава посвящена исследованию получения корундовой керамики с пониженной температурой спекания за счет использования эвтектических смесей и комплексных добавок.

С целью снижения температуры спекания корундовой керамики были теоретически и экспериментально изучены возможности получения эвтектических смесей в системах: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; MnO-TiO_2 . На основании анализа тройной диаграммы состояния системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и построения кривых плавкости были исследованы добавки составов: т.1 (СТК) и т.2 (СТК-1) с температурами образования эвтектик $T_{1\text{эвтек}} = 1450^\circ\text{C}$ и $T_{2\text{эвтек}} = 1350^\circ\text{C}$ (рис. 1а).

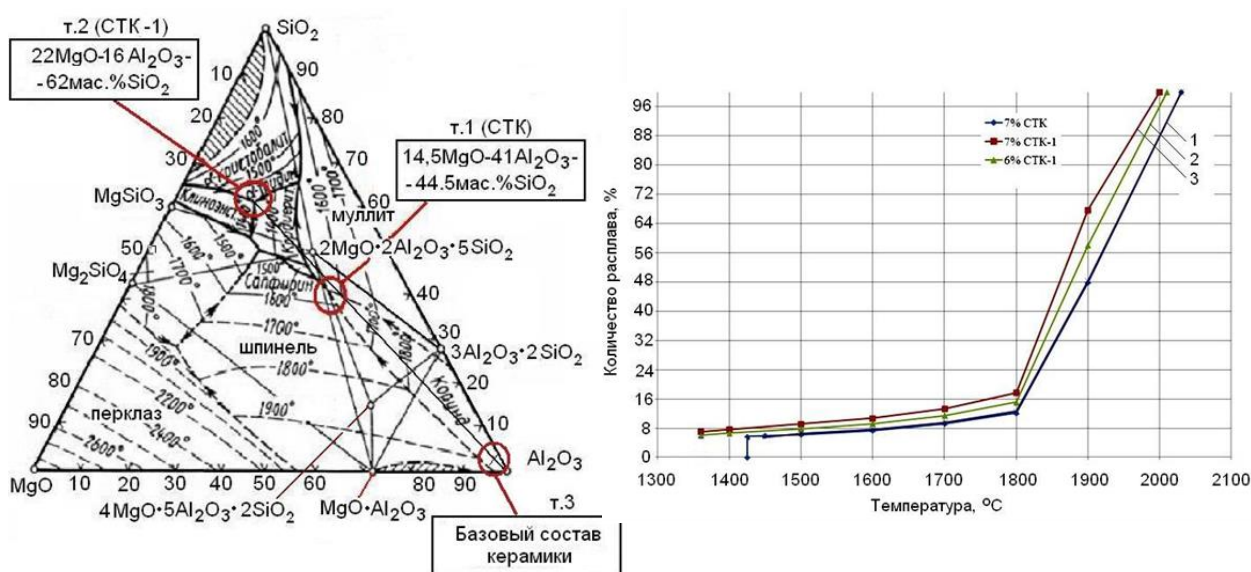


Рис. 1. а) диаграмма состояния системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и добавки составов СТК и СТК-1. б) кривые плавкости керамики на основе оксида алюминия с добавками СТК и СТК-1

Кривые плавкости керамики с эвтектической добавкой СТК-1 состава т.2 лежат выше, чем с добавкой СТК состава т. 1, что потенциально предопределяет лучшие условия для спекания керамики (рис.1б).

Исходными компонентами для получения эвтектических добавок служили: Al_2O_3 (глинозем Almatiss CT 800 FG), MgO (вводили через основной водный карбонат магния) и оксид кремния (SiO_2). Каждый компонент предварительно измельчали до тонины $d \leq 1\text{мкм}$.

Шихты эвтектических смесей СТК, СТК-1 тщательно гомогенизировались, подвергались термообработке на воздухе при температурах ниже температуры образования эвтектики на 100°C .

Фазовый состав эвтектических смесей (СТК и СТК-1) после термообработки был представлен следующими соединениями: непрореагировавшие остатки корунда и кварца, алюмомагнезиальная шпинель и алюмосиликат магния. Преобладающей фазой в термообработанных смесях был алюмосиликат магния – кордиерит, но для эвтектической смеси СТК-1 его количество было значительно меньше, чем для состава СТК.

В системе $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ был выбран состав эвтектической смеси: $40\text{MnO-32Al}_2\text{O}_3\text{-28мас.}\%\text{TiO}_2$ (СТК-2) с температурой плавления 1350°C .

При получении эвтектической смеси использовали глинозем Almatiss CT 800 FG, марганец углекислый основной водный (Ч, ГОСТ 7205-77), оксид титана (ЧДА, ГОСТ 9808-84). Предварительно измельченные компоненты смешивались в шаровой мельнице сухим способом при соотношении М:Ш=1:1,2 в течение 12 ч. Полученная смесь подвергалась термообработке на воздухе при 1000°C .

Продукт термообработки согласно РФА состоял преимущественно из титаната марганца, непрореагировавших исходных компонентов – глинозема, оксидов марганца и титана (рутил). Согласно кривым плавкости корундовой керамики с эвтектической добавкой СТК-2 нарастание расплава при обжиге керамики незначительно в области температур $1250\text{-}1550^\circ\text{C}$, после чего заметно возрастает (интервал $1550\text{-}1750^\circ\text{C}$), а затем ($>1750^\circ\text{C}$) резко увеличивается.

В двухкомпонентной системе MnO-TiO_2 эвтектическая точка при температуре 1290°C соответствует соотношению оксидов MnO: TiO_2 , равному 35:65 мас. %, поэтому в работе использовалась титаномарганцевая добавка (СТК-3) с содержанием компонентов, близким к этому соотношению. Предварительно измельченная смесь подвергалась термообработке на воздухе при 1000°C . Полученные эвтектические смеси смешивались с глиноземом (табл. 1), дополнительно измельчались до тонины ($d_{50} < 1 \text{ мкм}$), затем в шихту вводился пластификатор и приготавлился гранулят в распылительном сушиле.

Таблица 1. Экспериментальные составы корундовой керамики с эвтектическими смесями.

№ состава	Шихтовой состав, мас. %			
	Глинозем	Количество	Эвтектическая добавка	Количество
1	Almatiss CT 800 FG	98,5	т.1 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (СТК)	1,5
2	Almatiss CT 800 FG	98,5	т.2 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (СТК-1)	1,5
3	Almatiss CT 800 FG	98,5	$\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (СТК-2)	1,5
4	Almatiss CT 800 FG	98,5	MnO-TiO_2 (СТК-3)	1,5

Было установлено, что исследованные смеси позволяют снизить температуру спекания корундовой керамики на $50\text{-}120$ градусов (рис.2).

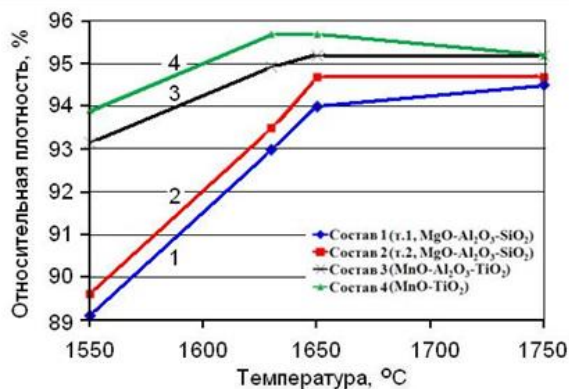


Рис.2. Зависимость относительной плотности корундовой керамики с эвтектическими смесями от температуры обжига.

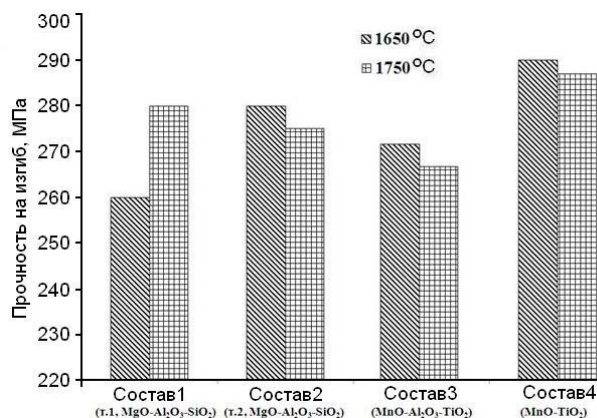


Рис. 3. Гистограмма изменения прочности на изгиб корундовой керамики с эвтектическими смесями.

Гистограммы прочности (рис. 3) свидетельствуют о том, что образцы керамики исследуемых составов обладают примерно одинаковым уровнем прочностных свойств, с некоторым преимуществом для состава 4, но максимальное значение прочности керамики для составов 2, 3, 4 достигается при температурах спекания на 100 градусов ниже, чем для состава 1.

Составы корундовой керамики с комплексными добавками.

Комплексные добавки, состояли из эвтектической смеси СТК-1 системы MgO-Al₂O₃-SiO₂ и добавки-модификатора: оксидов иттрия, титана, циркония (табл. 2).

Согласно полученным данным (рис. 4) исследуемые добавки позволяют значительно снизить температуру спекания (на 100–150°C) корундовой керамики.

Анализ микроструктуры спеченных образцов показывает, что комплексная добавка в виде эвтектической смеси СТК-1 и оксида иттрия способствует образованию однородной мелкозернистой структуры, а в сочетании

Таблица 2. Составы корундовой керамики с комплексными добавками

№ состава	Компоненты комплексных добавок
5	СТК-1 +Y ₂ O ₃
6	СТК-1 +TiO ₂
7	СТК-1 +TiO ₂ + Y ₂ O ₃
8	Тальк +TiO ₂ + Y ₂ O ₃
9	СТК-1+ZrO ₂

оксидом титана вызывает

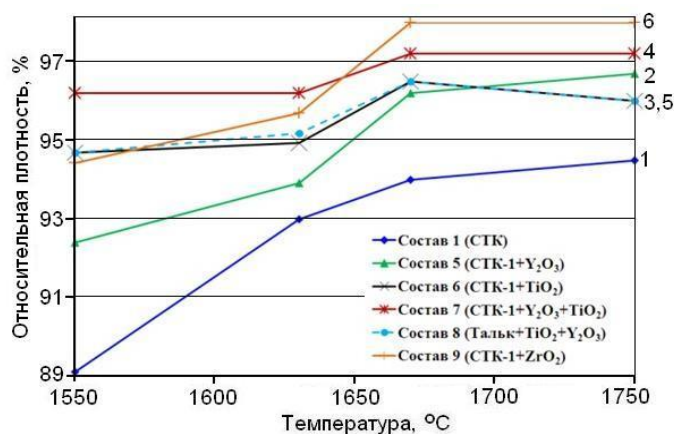


Рис. 4. Зависимость относительной плотности корундовых образцов с комплексными добавками от температуры обжига

Максимальную прочность на изгиб, микротвердость и трещиностойкость среди изученных составов керамики имели образцы, включающие в свой состав оксид иттрия (табл.3).

Таблица 3. Физико-механические свойства корундовой бронекерамики с комплексными добавками

Свойства	Кажущаяся плотность, г/см ³	Прочность на изгиб, МПа	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	Температура обжига, °C
Состав комплексных добавок					
Состав 5 (СТК-1+Y ₂ O ₃)	3,83	341	15,98	3,56	1650
	3,85	319	16,20	3,74	1750
Состав 6 (СТК-1+TiO ₂)	3,84	328	12,21	3,60	1650
	3,82	277	14,3	4,12	1750
Состав 7 (СТК-1+Y ₂ O ₃ +TiO ₂)	3,87	317	15,03	3,68	1650
	3,87	326	15,78	3,72	1750
Состав 8 (Тальк+Y ₂ O ₃ +TiO ₂)	3,84	282	14,71	3,51	1650
	3,82	276	14,92	3,35	1750
Состав 9 (СТК-1+ZrO ₂)	3,90	307	13,72	3,23	1650
	3,90	310	13,80	3,27	1750

Керамика с диоксидом циркония, несмотря на повышенную плотность материала, обладала пониженным уровнем прочностных характеристик. Это было связано, прежде всего, с проявлением рекристаллизации и наличием крупных и мелких зерен в структуре керамики.

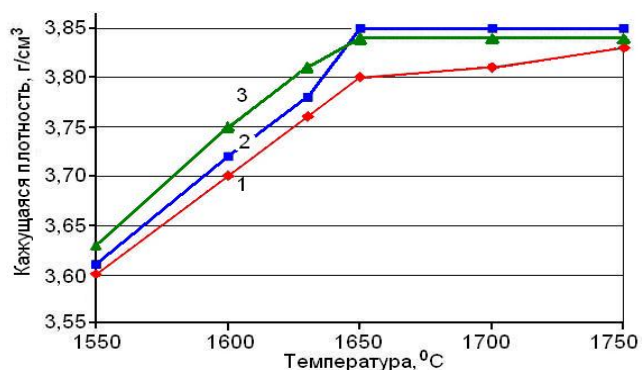


Рис. 5. Зависимость кажущейся плотности образцов от температуры обжига. 1 — керамика с добавкой СТК-1 (состав 2); 2 — керамика с добавкой СТК-1 + MgO+Y₂O₃ (состав 10); 3 — керамика с добавкой СТК-1+Y₂O₃ (состав 5).

Влияние добавок оксидов иттрия и магния при совместном их введении в шихту. Добавки оксида иттрия и магния в состав керамики вводились совместно с эвтектической смесью СТК-1 (состав шихты 10: глинозем — 98,5; MgCO₃ — 0,5; Y₂O₃ — 0,25; эвтектическая добавка СТК-1 — 1,25 мас.%, табл. 4).

Корундовая керамика с эвтектической смесью СТК-1 и оксидами иттрия и магния имеет более высокую плотность материала по сравнению с составом 2 (рис.5). Интенсифицирующее действие добавок Y₂O₃, MgO на процессы уплотнения корундовой керамики проявляется во всем исследуемом интервале температур 1550–1750°C. Ускорению процессов твердофазного спекания могло способствовать образование дополнительных фаз — алюмомагнезиальной шпинели и алюминатов иттрия в структуре керамики, о чем свидетельствуют данные просвечивающей электронной микроскопии и РФА.

Таблица 4. Физико-механические свойства корундовой керамики с добавками оксидов иттрия и магния.

Характеристики	СТК-1	СТК-1+Y ₂ O ₃	СТК-1+MgO +Y ₂ O ₃
	Состав 2	Состав 5	Состав 10
Плотность, г/см ³	3,78	3,85	3,84
Водопоглощение, %	0,02	0,01	0,01
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	15,3	15,8	16,7
Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	3,20	5,86	5,04
Предел прочности при изгибе, МПа	283	320	340
Модуль упругости, МПа	300	350	374
Скорость прохождения ультразвука, м/с	9200	10260	10570

Микроструктура керамики с добавкой, состоящей из СТК-1 и оксидов магния и иттрия, характеризуется мелким размером зерен (не более 10 мкм) и снижением пористости по сравнению с керамикой с использованием только СТК-1 (состав 2). Наличие тонкодисперсных пленок алюмомагнезиальной

шпинели в структуре керамики предотвращает рекристаллизацию зерен корунда, облегчает устранение внутрикристаллических пор, а образование алюминатов иттрия в узлах кристаллической матрицы закрепляет стыковочные элементы кристаллов корунда.

Введение модифицирующих добавок Y_2O_3 и MgO совместно или раздельно (составы 5 и 10) оказывает положительное влияние на весь комплекс физико-механических характеристик, значительно повышая его уровень по сравнению с керамикой без этих добавок. Особенно это проявляется на показателях прочности, модуля упругости и трещиностойкости (табл. 4).

Глава 4 (Разработка и исследование свойств радиопоглощающих феррит-содержащих покрытий) посвящена радиопоглощающим феррит-содержащим покрытиям на корундовой бронекерамике и способам их нанесения.

Таблица 5. Экспериментальные составы ферритов и их особенности.

№ состава	Тип феррита	Оксидный состав, мас. %	Структурный тип
1	Барий-цинковый феррит	$BaO - 18, ZnO - 12, Fe_2O_3 - 70$	гексагональный тип Z
2	Барий-кобальтовый феррит	$BaO - 18, CoO - 12, Fe_2O_3 - 70$	гексагональный тип Z
3	Барий-магниевый феррит	$BaO - 18, MgO - 12, Fe_2O_3 - 70$	гексагональный тип M
4	Стронций — цинковый феррит	$SrO - 18, ZnO - 12, Fe_2O_3 - 70$	гексагональный тип Z
6	Литиевый феррит	$LiO - 3,6, Fe_2O_3 - 96,4$	шпинельный
8	Бариевый феррит	$BaO - 14, Fe_2O_3 - 86$	гексагональный тип M
9	Никель-цинковый феррит синтез - $1000^{\circ}C$	$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_3$	шпинельный
11	Феррит никеля	$NiFe_2O_4$	шпинельный
12	Феррит висмута	$BiFe_2O_4$	шпинельный
13*	Марганец — цинковый феррит	$MnO - 20, ZnO - 7,6, Fe_2O_3 - 72,4$	шпинельный

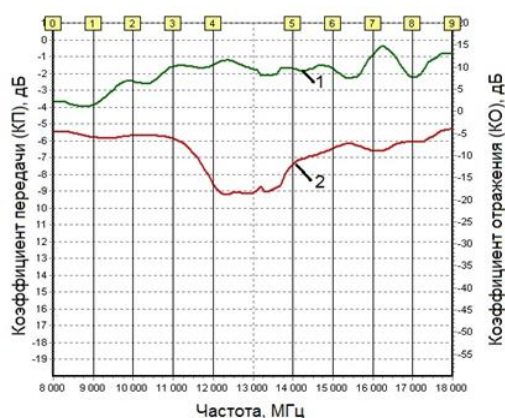
С целью оценки поглощающих свойств и технологических возможностей получения наполнителей этого типа был синтезирован ряд составов гексаферритов барий-стронциевого типа и ферритов шпинельной структуры. Расчетные составы ферритов предусматривали после синтеза и спекания

получение материалов ожидаемого структурного типа (табл. 5).

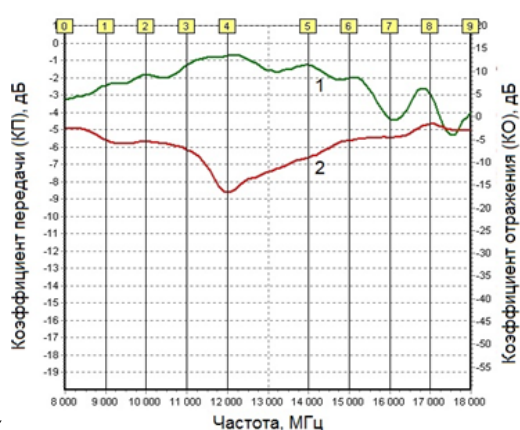
Визуальный, микроскопический и рентгенофазовый анализы ферритовых порошков после синтеза шихт при 1000°C и обожженных образцов при 1200°C (режимы синтеза и обжига образцов литиевого, висмутного и марганец-цинкового ферритов были индивидуальны с учетом их составов и процессов фазообразования в материалах) свидетельствует о следующем: синтезированный порошок барий-цинкового феррита являлся однородным по объему, многофазным с наличием соединений ZnFe_2O_4 , $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, Fe_2O_3 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Обожженный феррит представляет собой плотноспеченный материал с наличием ферритовых соединений ZnFe_2O_4 , $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$; барий-кобальтовый феррит характеризовался достаточной однородностью порошка после синтеза и плотноспеченным состоянием после обжига с наличием фаз $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, BaFe_2O_4 , Fe_3O_4 ; синтезированная шихта барий-магниевого феррита была неоднородна с наличием фаз Fe_2O_3 , ZnFe_2O_4 , $\text{Ba}(\text{Mg})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ обожженные образцы имеют равномерноплотную структуру с двумя фазами — MgFe_2O_4 , $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Mg})_6\text{O}_4$; стронций-цинковый феррит на стадии синтеза был неоднородным, после спекания структура образцов плотная, зернистая; литиевой феррит представлен соединением LiFe_5O_8 , с плотной структурой; висмутный феррит после синтеза имеет однородное состояние порошка, а спеченные образцы характеризуются резко выраженной крупнокристаллической структурой.

Сравнивая показатели спекания образцов различных ферритов, необходимо отметить, что заметными усадочными явлениями характеризуются Ba, Sr, Ni- цинковые ферриты, а малоусадочными являются барий-магний, литиевый, никелевый и висмутный ферриты.

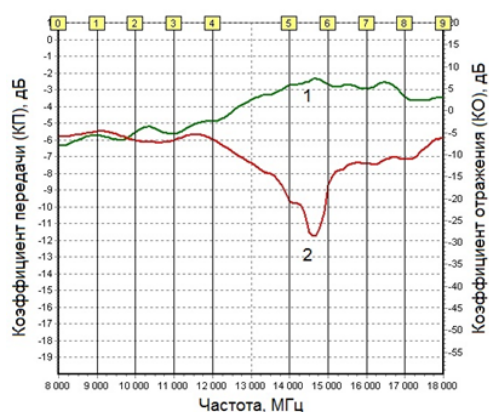
Изучение частотной зависимости радиопоглощения ферритов гексагональной и шпинельной структур позволило установить следующее: гексагональные ферриты бариевого и барий-цинкового составов (структурный тип M и Y) проявляют заметное поглощение электромагнитного излучения (ЭМИ) — коэффициент отражения превышает –15 дБ в области 11–15 ГГц (рис. 6), в то же время у барий-магниевого феррита (структурный тип M) такая способность значительно меньше, наблюдаемые некоторые усиления поглощения до –10 дБ для этого состава сдвинуты в высокочастотную область. Частотный максимум отражения для шпинельного литиевого феррита смещен в сторону более высоких частот по сравнению с гексагональными ферритами (рис. 6в).



а



б



в

Рис. 6. Частотная зависимость радиопоглощения разных ферритов
1 – коэффициент передачи (КП), 2 – коэффициент отражения (КО).

а) Барий-цинковый феррит

б) Бариевый феррит

в) Литиевый феррит

Композиция, состоящая из никель-цинкового феррита и карбонильного железа, расширяет частотный диапазон эффективного поглощения ЭМИ (от 10 до 16 ГГц).

Электромагнитное поглощение промышленных марок шпинельных ферритов. Поглощающая способность электромагнитного излучения была исследована для промышленных составов ферритов из шпинельных группы (марки: 600 НН, 2500 НМС, 3000 НМС, 6000 НМ1).

Состав 600 НН относится к никель-цинковым ферритам, а составы 2500 НМС, 3000 НМС, 6000 НМ1 — марганец-цинковые ферриты. Полученные данные измерений свидетельствуют, что существенное радиопоглощение (более -20 дБ) проявляют все исследуемые марки промышленных ферритов в диапазоне частот от 12 до 18 ГГц, при этом для Mn-Zn-феррита максимальное поглощения (-25 дБ) приходится на диапазон 12–16 ГГц, а для Ni-Zn-феррита марки 600НН — на диапазон 14,5–18 ГГц.

Сопоставляя полученные данные по поглощательной способности исследованных видов ферритов с их структурой и электромагнитными параметрами, можно предположить, что характерная частотная зависимость радиопоглощающих свойств этими материалами обусловлена едиными механизмами поглощения электромагнитного излучения.

Технологические основы нанесения на корундовую бронекерамику феррит-содержащих радиопоглощающих покрытий. Создание multifunctional устройств, обладающих броневой и радиопоглощающей способностями возможно с использованием полимерных связующих веществ

или легкоплавких эвтектических неорганических смесей. В настоящей работе реализован способ нанесения на корундовые бронеизделия радиопоглощающей феррит-содержащей композиции с применением эпоксидной смолы (или полиуретана). Технология нанесения РПМ предусматривает операции: очистка бронеизделия; приготовление композиционного поглощающего феррит-содержащего покрытия на основе полимерного связующего; нанесение суспензии на поверхность бронеизделия и отверждение покрытия.

Экспериментальное исследование адгезионного взаимодействия с использованием эвтектических смесей при термообработке в системе: корундовая бронекерамика-ферриты выявило следующее: для большинства ферритов (Mn-Zn, Ni-Zn, Ba-Zn, Mg-Zn и др.) прямого взаимодействия с корундовой керамикой после термообработки при 1000 °С не происходит, за исключением литиевых и висмутовых ферритов; адгезионное сцепление корундовой броне плитки с Mn-Zn и Ni-Zn ферритами возможно с использованием промежуточного слоя из различных эвтектических смесей при нагреве 900 °С. При этом составы из ванадиевой группы (V_2O_5 - Fe_2O_3 ; V_2O_5 -ZnO) проявляют активное взаимодействие с керамикой, но надежного сцепления с ферритами не наблюдается; легкоплавкие смеси борсодержащей группы (B_2O_3 - Bi_2O_3 ; B_2O_3 -PbO; B_2O_3 -ZnO; B_2O_3 -BaO; B_2O_3 - Li_2O) позволяют получить прочное сцепление броне плитки с ферритами; эвтектические смеси железистой группы (Fe_2O_3 - Bi_2O_3 ; Fe_2O_3 -PbO; Fe_2O_3 - Li_2O и др.) не обеспечивают адгезионного соединения корундовой керамики с Mn-Zn и Ni-Zn ферритами.

Глава 5 посвящена базовой технологии получения корундовых бронеэлементов различной конфигурации (рис 7).



Рис. 7. Различные формы бронеэлементов из корундовой керамики.

В качестве базового состава керамики была принята шихта, состоящая из глинозема марки СТ 1200SG фирмы Almatiss с содержанием α - Al_2O_3 более 99,0 мас. %, эвтектической смеси СТК-1 с температурой плавления 1350°С и оксидов иттрия и магния (состав 10, табл. 4). Технологическая схема получения бронеэлементов была адаптирована к существующему технологическому оборудованию на предприятии ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» (рис. 8).

Проведенные контрольные, опытные испытания и длительное (более 1 года) применения разработанной технологии в серийном производстве показали высокий уровень свойств керамики и их воспроизводилось (табл. 6), а также технологичность установленных режимов изготовления.

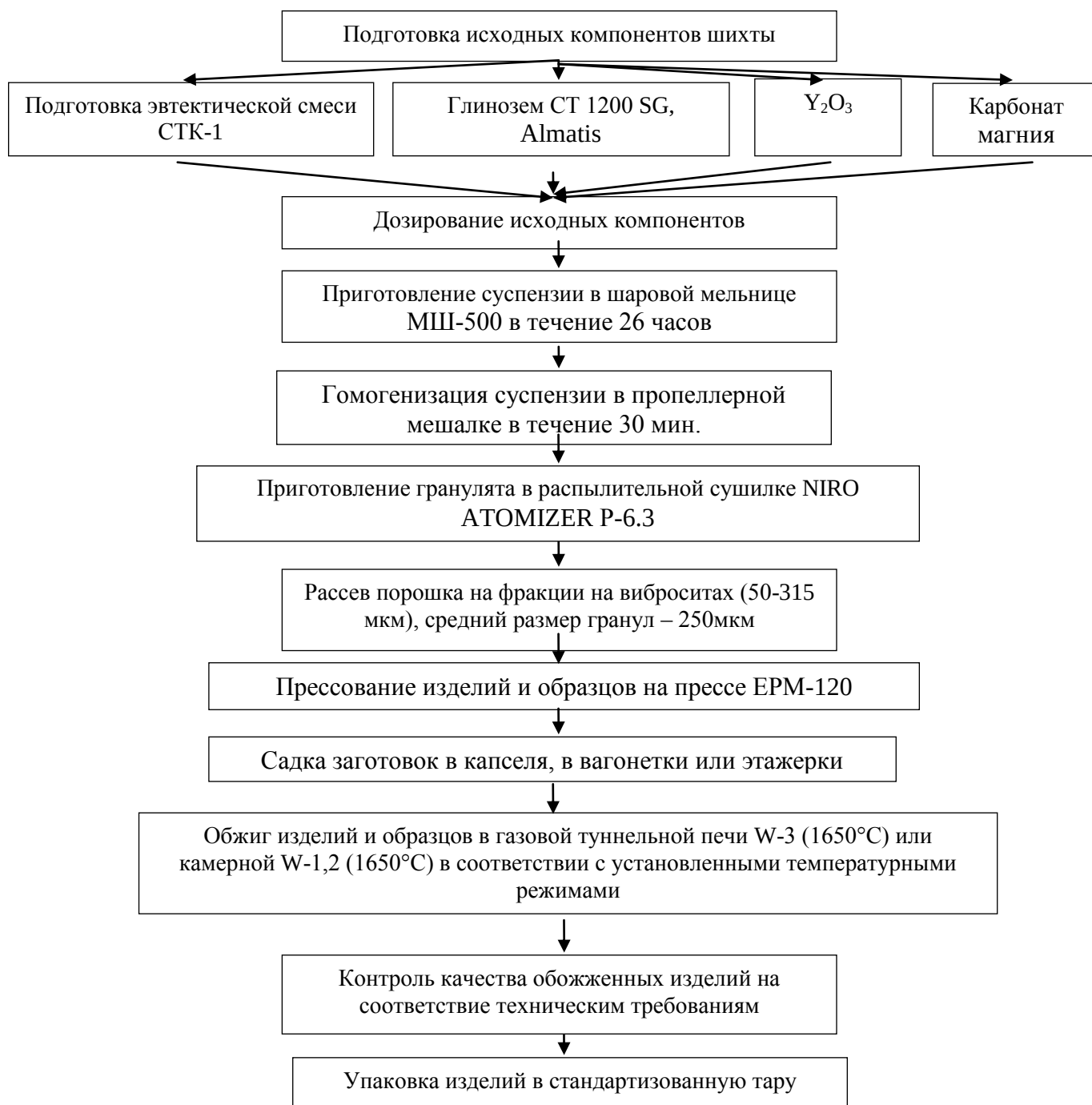


Рис.8. Базовая технологическая схема получения корундовых бронез элементов

Таблица 6. Физико-механические свойства бронекерамики марки В-3 различных партий изготовления.

Характеристика	ТУ 3493-091-07621739-2012	В-3 партия 1	В-3 партия 2
Содержание Al_2O_3 , %	>98,5	98,6	98,9
Кажущая плотность, г/см ³	≥3,83	3,84	3,85
Микротвердость, ГПа	15	15,3	15,4
Скорость звука, м/с	≥10300	10300	10700
Модуль упругости, ГПа	≥350	350	380
Прочность при изгибе, МПа	≥290	320	340
Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	≥3,2	4	4

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Корундовая бронекерамика с высоким уровнем баллистических характеристик и уменьшенными энергозатратами может быть получена на основе высококачественного, мелкодисперсного глинозема с содержанием $\alpha-Al_2O_3$ более 99,0 мас.% и наличием примесей менее 0,5 мас.%. Снижение температуры спекания бронекерамики может быть реализовано с использованием (~1,0-1,5 мас.%) низкотемпературных эвтектических смесей систем: $MgO-Al_2O_3-SiO_2$; $MnO-Al_2O_3-TiO_2$; $MnO-TiO_2$ или комплексных добавок, включающих эвтектическую смесь и оксиды магния, иттрия, титана, циркония.
2. Применение низкотемпературных эвтектических смесей (содержание не более 1,5 мас. %) систем: $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, состав СТК-1 ($MgO-22$; Al_2O_3-16 ; SiO_2-62 мас. %); $MnO-TiO_2-Al_2O_3$, состав СТК-2 ($MnO-40,0$; $TiO_2-28,0$; $Al_2O_3-32,0$ мас. %); $MnO-TiO_2$, состав СТК-3 ($MnO-35,0$; $TiO_2-65,0$ мас. %) в составе корундовой керамики на основе высокочистого с содержанием $\alpha-Al_2O_3$ более 99,0 мас.% глинозема обеспечивает заметное на 50-120°C снижение температуры спекания изделий по сравнению с базовым составом, при этом уровень прочностных характеристик сохраняется. По эффективности действия на снижение температуры спекания эвтектические смеси располагаются по нарастанию в следующем порядке систем: $MgO-Al_2O_3-SiO_2 \rightarrow MnO-TiO_2-Al_2O_3 \rightarrow MnO-TiO_2$.
3. Введение в состав корундовой керамики комплексных добавок, содержащих эвтектическую магний-алюмосиликатную добавку (СТК-1) и оксиды: TiO_2 ; Y_2O_3 ; ZrO (раздельно или совместно), обеспечивает существенное снижение (на 100–150°C) температуры спекания изделий. При этом добавки оксидов иттрия и циркония способствуют формированию равномерной зернистой микроструктуры керамики, а в случае добавки оксида

титана отмечена собирательная рекристаллизация зерен корунда, достигая размеров 30-40 мкм.

4. 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 обеспечивает условия для формирования равномернозернистой, плотной структуры материала и придания ему высокого уровня физико-механических свойств вследствие направленного действия каждого компонента добавки на физико-химические процессы фазообразования кристаллической матрицы.

5. Магнитомягкие (шпинельный тип) и магнитожесткие (гексагональный тип) ферриты по физико-химической природе, кристаллохимическому типу и электромагнитным параметрам в наибольшей степени соответствуют требованиям, предъявляемым к активным наполнителям радиопоглощающих материалов, работающим в СВЧ-диапазоне. Наиболее технологичными при изготовлении и по воспроизводимости свойств являются бариевый, барий-цинковый, литиевый и никель-цинковые ферриты. В частотной зависимости радиопоглощающих свойств в СВЧ-диапазоне от 8 до 18 ГГц ферритов гексагональной и шпинельной структур проявляются размытые экстремумы (коэффициенты отражения достигают значений $-10\div-25$ дБ), при этом для шпинельной группы ферритов (Ni-Zn, Mn-Zn, Li, Bi) они сдвинуты в область повышенных частот по сравнению с гексагональными ферритами (Ba, Ba-Zn, Sr-Zn, Ba-Mg, Ba-Co). Шпинельные ферриты промышленных марок: 600НН, 2500НМС, 3000НМС, 6000НМ1 обладают высоким уровнем электромагнитного поглощения в СВЧ-диапазоне, при этом характерная частотная зависимость радиопоглощающих свойств исследованных видов наполнителей свидетельствует о едином механизме поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ).

6. Для обеспечения широкополосного поглощения электромагнитного сигнала в качестве активных поглотителей следует использовать магнитомягкие и магнитожесткие ферриты в сочетании с карбонильным железом и дискретными углеродными волокнами. В качестве связующего и клеящего вещества при изготовлении композиционного поглотителя и его нанесения на корундовую бронекерамику необходимо использовать полимерные материалы (эпоксидная смола или полиуретан). Полимерные материалы после отверждения приобретают пространственно сшитую структуру, способствующую получению качественного покрытия и надежного адгезионного сцепления с баллистической или металлической основой и тем самым позволяют создать единое бронепоглощающее изделие, обеспечивающее надежную броневую и радиолокационную защиту объектов.

7. Соединения разнородных керамических монолитных материалов в системе: корундовая керамика-феррит (шпинельная группа) при низкотемпературной обработке (900°C) может быть достигнуто за счет использования в качестве промежуточного слоя легкоплавких эвтектических

смесей на основе стеклообразующего оксида бора в сочетании с оксидами висмута, лития, свинца и бария.

8. Разработанные материалы и изделия прошли промышленную апробацию, показали высокий уровень технологических и эксплуатационных свойств, корундовые бронезлементы внедрены в серийное производство, созданы технологические основы получения бронерадиопоглощающих изделий с феррит-содержащим покрытием.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. **Непочатов Ю.К.**, Маликова Е.В., Плетнев П.М., Богаев А.А., Соловьева А.А.. Влияние добавок оксидов иттрия и магния на характеристики корундовой бронекерамики // Огнеупоры и техническая керамика. – № 4–5, 2013. – С.28-32.
2. **Непочатов Ю.К.**, Маликова Е.В., Плетнев П.М., Богаев А.А. Влияние комплексных добавок на спекание и броневые свойства корундовой керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – №10, 2013. – С.15–19.

Патенты на изобретения:

3. **Непочатов Ю.К.** Патент РФ № 2470896. Способ изготовления корундовых изделий. Дата подачи заявки: 14.06.2011 Опубликовано: 27.12.2012.
4. **Непочатов Ю.К.**, Богаев А.А., Маликова Е.В., Медведко О.В. Патент РФ № 142131. Керамический элемент для композитной брони. Дата подачи заявки: 09.01.2014. Опубликовано: 20.06.2014.
5. **Непочатов Ю.К.**, Вторушин В.У., Медведко О.В. Патент РФ № 2500704. Поглотитель электромагнитных волн и радиопоглощающий материал для его изготовления. Дата подачи заявки: 20.01.2012. Опубликовано: 10.12.2013.
6. **Непочатов Ю.К.**, Чаплина Е.В., Богаев А.А., Медведко О.В. Шихта на основе оксида алюминия и способ получения прочной керамики. Заявка на изобретение №2013106049. Дата подачи заявки: 12.02.2013. Положительное решение о выдаче патента от 25.03.2014.

Статьи в сборниках научных трудов, тезисы докладов:

7. **Непочатов Ю.К.**, Чаплина Е.В., Богаев А.А., Медведко О.В. Повышение физико-механических характеристик алюмооксидной керамики различными технологическими способами // XII Международная научно-практическая конференция «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», Москва, 18–19 октября 2012. – С. 72.
8. **Непочатов Ю.К.**, Борыняк Л.А. Определение физических характеристик бронекерамики и их взаимосвязи с микроструктурой при возмущающих взаимодействиях ультразвуковых колебаний // III Международная специализированная конференция и выставка КерамСиб 2011 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», Новосибирск, 14–16 сентября 2011. – С. 100.
9. **Непочатов Ю.К.**, Богданов В.А., Вторушин В.У., Марков В.П., Муль Д.О. Разработка радиопоглощающих покрытий для бронекерамики // III

- Международная специализированная конференция и выставка КерамСиб 2011 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», Новосибирск, 14–16 сентября 2011. – С. 106.
10. **Непочатов Ю.К.**, Плетнев П.М. Адгезионное соединение корундовой керамики с ферритами // «Новые технологии в строительном материаловедении». Международный сборник научных статей. 2012. Новосибирск, – С. 26–29.
 11. **Непочатов Ю.К.**, Плетнев П.М., Вторушин В.У., Марков В.П. Метрологическое обеспечение при изучении радиопоглощающих свойств структуры сложных композиций // «Качество и инновации – основа современных технологий». Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции. г.Новосибирск, 2012. – С.117–125.
 12. **Непочатов Ю.К.**, Плетнев П.М. Дилатометрический экспресс-метод исследования спекания керамических материалов // «Качество и инновации – основа современных технологий». Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции. Новосибирск, 2012. – С. – 126-132.
 13. **Непочатов Ю.К.**, Маликова Е.В., Богаев А.А. Свойства и микроструктура алюмооксидной керамики с различными добавками // IVМеждународная специализированная конференция КерамСиб 2012 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», Москва, 1–2 ноября 2012. – С. 67.
 14. **Непочатов Ю.К.**, Чаплина Е.В., Богаев А.А., Медведко О.В., Марков В.Н., Клевцова А.А. Разработка наноструктурированной бронекерамики с повышенными прочностными характеристиками // IV Международная специализированная конференция КерамСиб 2012 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», Москва, 1-2 ноября 2012. – С. 74.
 15. **Непочатов Ю.К.**, Плетнев П.М. Регулирование структурных и электромагнитных параметров Mn-Zn-ферритов малыми добавками // IV Международная специализированная конференция КерамСиб 2012 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», Москва, 1-2 ноября 2012. – С. 72-73.
 16. **Непочатов Ю.К.**, Плетнев П.М., Манина И.Н, Калинин А.В., Марков В.П. Исследование путей создания бронерадиопоглощающих керамических элементов и панелей на их основе // IV Международная специализированная конференция КерамСиб 2012 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», Москва, 1-2 ноября 2012. – С. 75-76.
 17. **Непочатов Ю.К.**, Плетнев П.М., Маликова Е.В., Пешков М.А. Выбор эвтектических смесей для снижения температуры спекания корундовой керамики. Международный сборник научных трудов «Инновационные разработки и новые технологии в строительном материаловедении», Новосибирск, 2014, С. 29-35.
 18. **Непочатов Ю.К.**, Плетнев П.М., Бандин А.Е. «Технологические аспекты получения бронерадиопоглощающих керамических материалов и изделий». Вестник СГУПС, выпуск 30, Новосибирск, 2014, С. 120-128.
 19. **Непочатов Ю.К.**, Плетнев П.М., Тюлькин Д.С. «Огнеупоры для производства технической керамики. Вестник СГУПС, выпуск 30, Новосибирск, 2014, С.111-119.