

УДК 536.421.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

А. М. Брагов, В. Н. Чувильдеев, Н. В. Мелехин, М. С. Болдин,
В. В. Баландин, А. В. Нохрин, А. А. Попов

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

E-mails: bragov@mech.unn.ru, metals@nifti.unn.ru, melehin@nifti.unn.ru,
boldin@nifti.unn.ru, balandin@mech.unn.ru, nokhrin@nifti.unn.ru, popov@nifti.unn.ru

С использованием метода искрового плазменного спекания и стандартного метода свободного спекания из порошка оксида алюминия с размером фракции, приблизительно равным 3 мкм, изготовлены керамические пластины диаметром 30 мм. Проведено исследование динамической прочности полученной керамики. Динамическое нагружение осуществлялось ударником из закаленной стали. Показано, что диссипация энергии в материале, полученном с использованием метода искрового плазменного спекания, существенно больше, чем в материале, изготовленном с помощью метода свободного спекания, поэтому он является более стойким к динамическим нагрузкам.

Ключевые слова: оксид алюминия, оксидная керамика, метод искрового плазменного спекания, баллистические испытания, твердость, трещиностойкость.

DOI: 10.15372/PMTF20200322

Введение. Оксид алюминия является одним из наиболее распространенных керамических материалов, применяемых для защиты от различных динамических воздействий. Это обусловлено сочетанием высокой твердости, трещиностойкости, химической инертности и низкой стоимости данного материала и композитов на его основе с добавлением упрочняющих частиц SiC, ZrO₂, TiC, TiN, MgO и т. д. [1–5]. Исследованию динамических свойств керамик и композитов на основе оксида алюминия посвящено большое количество работ [1–14]. В [6–14] отмечено, что улучшение защитных свойств керамических материалов является актуальной прикладной задачей.

Перспективным способом повышения динамической прочности конструкционных керамик является формирование в них однородной мелкозернистой структуры. В работах [6, 9, 10, 14] показано, что уменьшение размера зерна в керамике до значений менее 10 мкм позволяет существенно увеличить динамическую прочность (сопротивление внедрению

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания № 11.1114.2017/ПЧ.

© Брагов А. М., Чувильдеев В. Н., Мелехин Н. В., Болдин М. С.,
Баландин В. В., Нохрин А. В., Попов А. А., 2020

удлиненного ударника при скоростях столкновения в диапазоне $500 \div 800$ м/с) и улучшить защитные свойства керамик на основе оксида алюминия.

Одновременно увеличить динамическую прочность и получить керамический материал с заданным размером зерна позволяет метод высокоскоростного компактирования — искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering (SPS)) [15]. Важной особенностью метода SPS, отличающей его от других методов консолидации, является высокая точность контроля параметров процесса спекания, а также возможность их варьирования в широком диапазоне непосредственно в процессе спекания. Это позволяет изменять плотность и зеренную структуру во многих керамических материалах [16], в том числе в керамиках на основе оксида алюминия [17–20].

Целью данной работы является исследование характеристик динамической прочности мелкозернистого оксида алюминия, полученного методом SPS, и сравнение полученных результатов с аналогичными характеристиками для крупнозернистой керамики, изготовленной с использованием стандартного метода свободного спекания.

Материалы и методики. Керамика, имеющая состав $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (1,5 %), изготавливалась путем спекания мелкозернистого ($1 \div 5$ мкм) порошка марки ВК-100-1 (ОАО “РУСАЛ Бокситогорск”).

Компактирование образцов оксида алюминия методом SPS проводилось с использованием установки “Dr. Sinter model SPS-625” (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Температура спекания измерялась оптическим пирометром Chino IR-AHS2, расположенным на расстоянии от пресс-формы, равном 30 см, и сфокусированным на половине высоты внешней стенки пресс-формы с внутренним диаметром 30,8 мм. Скорость нагрева составляла $50^\circ\text{C}/\text{мин}$, величина приложенной нагрузки — 70 МПа. Спекание проводилось в вакууме ($P = 6$ Па). Температура спекания не превышала 1500°C .

Плотность ρ спеченных образцов измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с использованием весов Sartorius CPA. Погрешность измерения плотности составляла $\pm 0,005$ г/см³. Структура керамик исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Средний размер зерна на поверхности образца, подвергнутой полировке, определялся методом секущих с использованием программы GoodGrains (Россия).

Твердость по Виккерсу H_V измерялась с помощью микротвердомера Struers Duramin-2 с нагрузкой 2 кг. Значение коэффициента трещиностойкости K_{Ic} вычислялось методом Палмквиста по длине максимальной трещины. Погрешность измерения величин H_V и K_{Ic} составляла $\pm 1,5$ ГПа и $\pm 0,5$ МПа·м^{1/2} соответственно. Модуль упругости материала определялся с помощью наноиндентора Agilent Nano Indenter G200. Исследования твердости и трещиностойкости проводились на образцах-свидетелях, полученных с использованием тех же режимов спекания.

Оценка динамических свойств керамики выполнялась с помощью лабораторной легкогазовой пушки калибром 20 мм (рис. 1). Ударник из закаленной стали марки ШХ-15 (диаметр 6 мм, высота 22 мм, угол при вершине 30°) разгонялся в алюминиевом поддоне до скорости (750 ± 15) м/с (рис. 2). Энергия ударника составляла приблизительно 800 Дж. Образец оксида алюминия опирался на алюминиевую пластину (сплав Д16Т, HRB = 33) толщиной 25 мм. Керамическая пластина с помощью пластилина, распределенного по ее периметру, крепилась на поверхности алюминиевой пластины (см. рис. 2). Величина зазора между керамической и алюминиевой пластинами не превышала 100 мкм, что сопоставимо с величиной шероховатости алюминиевой пластины. Оценка динамической прочности керамики оценивалась по степени повреждения алюминиевой пластины (максимальной глубине каверны h). Для измерения глубины каверны использовался стрелочный высотомер. Погрешность измерений составляла 0,01 мм.

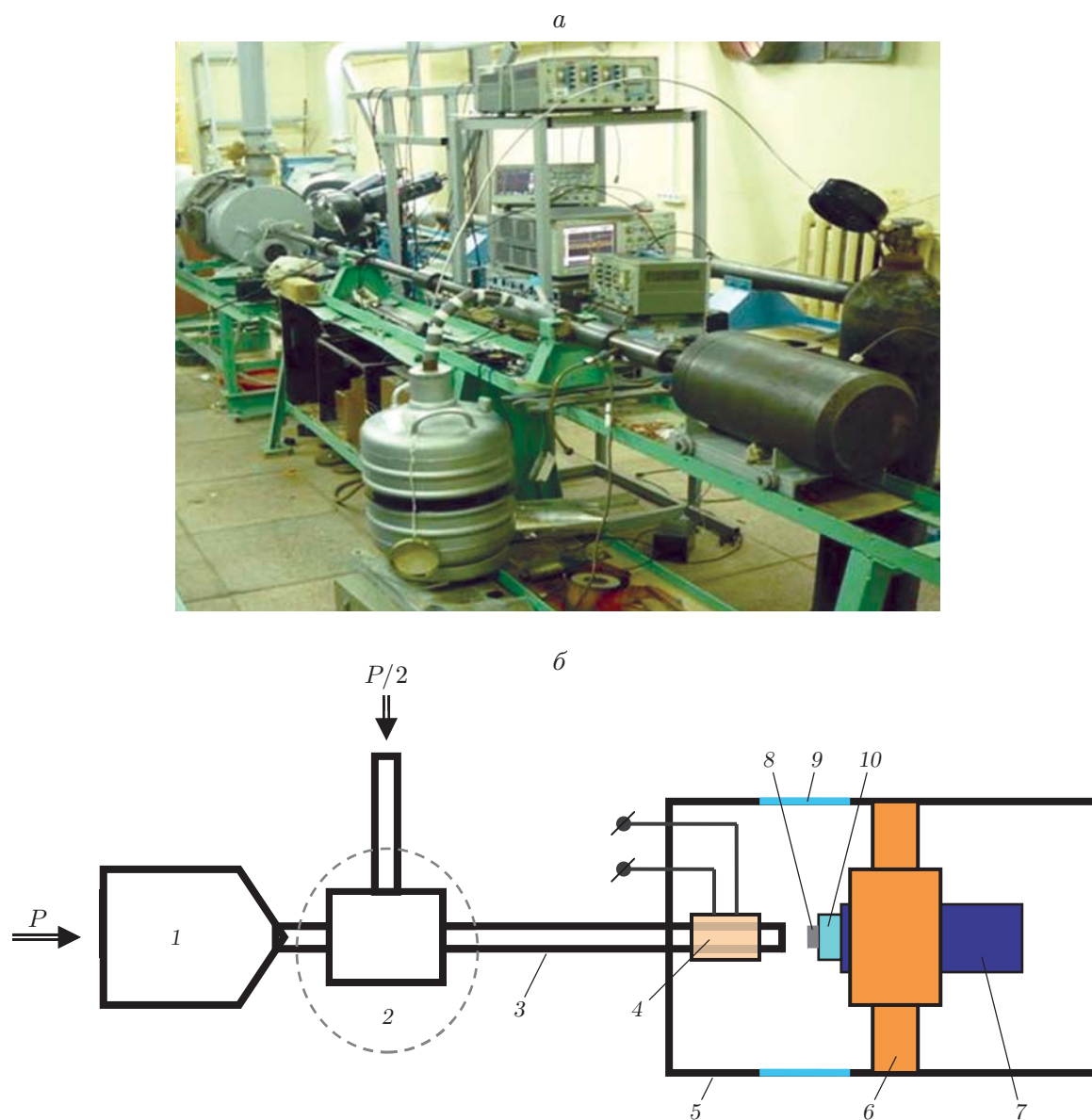


Рис. 1. Общий вид (*a*) и схема (*б*) установки для проведения динамических испытаний:

1 — камера высокого давления, 2 — затвор, 3 — ствол, 4 — электромагнитный измеритель скорости, 5 — рабочая камера, 6 — узел крепления мишени, 7 — контейнер с песком, 8 — образец, 9 — смотровое окно, 10 — алюминиевая пластина

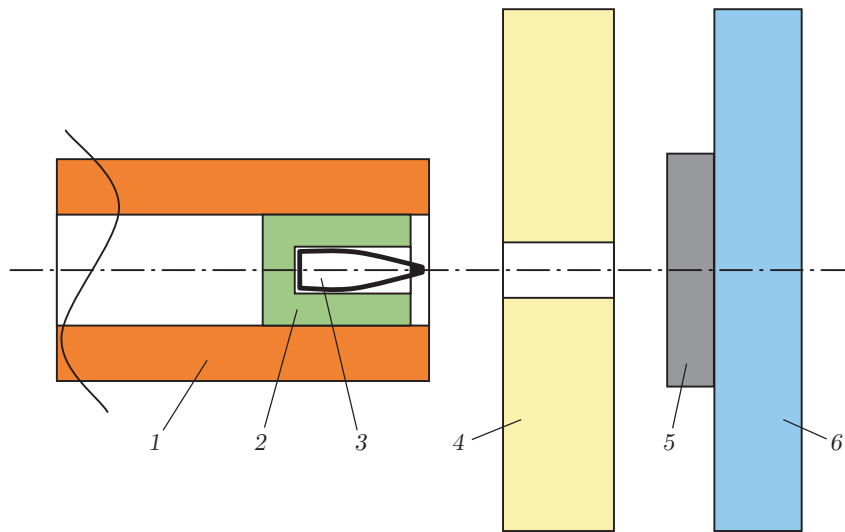


Рис. 2. Схема эксперимента:

1 — ствол, 2 — поддон, 3 — ударник, 4 — отбойник, 5 — керамическая пластина, 6 — алюминиевая пластина

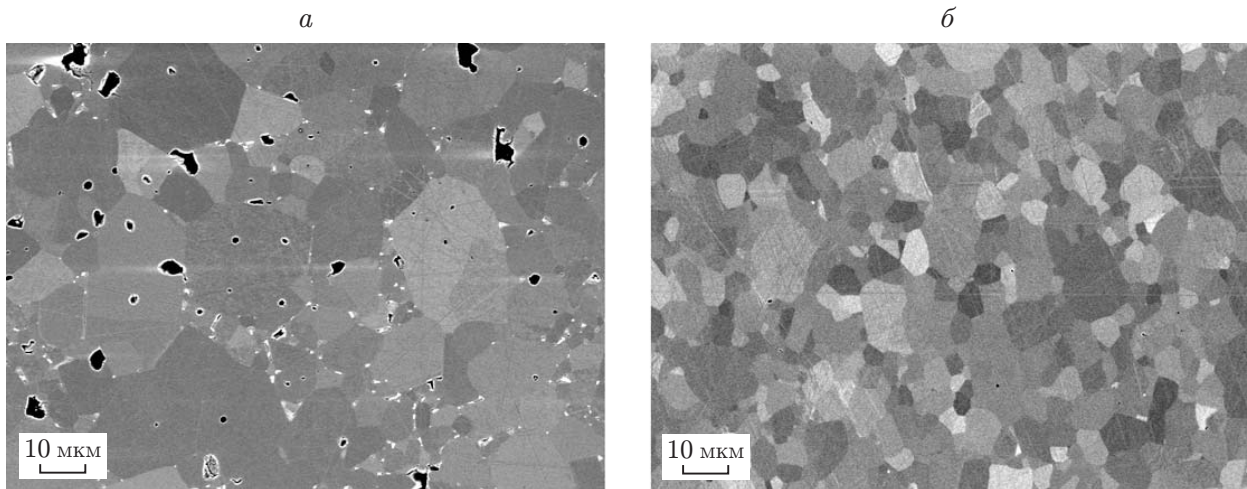


Рис. 3. Микроструктура керамики, полученных стандартным методом (а) и методом SPS (б)

Для сравнения использовались образцы керамики Al_2O_3 — MgAl_2O_4 (1,2 %) — ZrO_2 (0,1 %), изготовленные с помощью стандартного метода свободного спекания предварительно спрессованных порошков при температуре $T > 1600$ °С. Исследовались образцы в форме пластин диаметром 30 мм и толщиной $\delta = 6 \div 8$ мм.

Результаты исследования и их обсуждение. На рис. 3 показана микроструктура керамики с добавлением MgAl_2O_4 (1,2 %) и ZrO_2 (0,1 %), полученной стандартным методом, и керамики Al_2O_3 — MgAl_2O_4 (1,5 %), полученной методом SPS. Видно, что средний размер зерен керамики, изготовленной стандартным методом, равен $d = 10 \div 20$ мкм, наблюдаются поры размером до 5 мкм и частицы оксида циркония размером до 1 мкм. Средний размер зерна в керамике, полученной методом SPS, равен $d = 3 \div 10$ мкм. На шлифе видны единичные поры размером менее 10^{-6} м.

Таблица 1

Характеристики исследованных образцов

Метод получения керамики	ρ , г/см ³	d , мкм	H_V , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Размеры керамической пластины, мм	h , мм
Стандартный метод свободного спекания	3,911	10 ÷ 30	13,8	2,5	30,0 × 8,0	1,16
	3,912				30,0 × 6,2	3,91
Метод SPS	3,999	5 ÷ 7	17,1	2,1	30,0 × 6,2	0,90
	3,993				30,0 × 6,4	0,30

Плотность образцов, изготовленных методом SPS, составляет $\rho = 3,993 \div 3,999$ г/см³, что превышает плотность стандартных образцов $\rho = 3,911 \div 3,912$ г/см³ (табл. 1), несмотря на присутствие в них более тяжелого оксида циркония. Следует отметить, что микротвердость стандартной керамики ($H_V = 13,8$ ГПа) меньше микротвердости керамики, полученной методом SPS ($H_V = 17,1$ ГПа), при этом значение коэффициента трещиностойкости керамики, полученной методом SPS, $K_{Ic} = 2,1$ МПа·м^{1/2} меньше коэффициента трещиностойкости стандартной керамики ($K_{Ic} = 2,5$ МПа·м^{1/2}). По-видимому, низкая твердость керамики, полученной стандартным методом, обусловлена большим размером зерен и большим количеством пор, а достаточно большое значение K_{Ic} для стандартной керамики обусловлено пористостью материала, превышающей пористость керамики, полученной методом SPS. Как известно, наличие микро- и нанопор в керамиках может приводить к торможению трещин и, следовательно, к уменьшению их размера [21]. Это вызывает увеличение коэффициента трещиностойкости по Палмквисту K_{Ic} , значение которого зависит от максимальной длины трещины [22].

На рис. 4 показаны алюминиевые пластины-подложки, по которым оценивались защитные характеристики керамики. В табл. 1 приведены результаты обработки экспериментальных данных. Следует отметить, что при одной и той же толщине керамических пластин ($\delta = 6,2$ мм) глубина каверны в алюминиевой пластине, расположенной за стандартной керамической пластиной, составляет $h = 3,91$ мм, т. е. в 4,3 раза больше глубины каверны $h = 0,9$ мм в алюминиевой пластине, расположенной за керамической пластиной, полученной методом SPS.

Из полученных результатов следует, что керамика, изготовленная методом SPS, имеет более высокие защитные характеристики. Заметим, что этот результат является неожиданным, поскольку традиционно предполагается, что низкая трещиностойкость керамики способствует ее разрушению при небольших нагрузках.

Одним из критериев стойкости керамики к динамическому воздействию является критерий эффективности диссипации энергии D [14]. Согласно данным, приведенным в работах [14, 17], чем больше диссипация (рассеяние) энергии в керамике, тем лучше ее защитные характеристики. В [14] предложена зависимость параметра D для керамики на основе оксида алюминия от ее физико-механических характеристик:

$$D = 0,36H_V Ec / K_{Ic}^2$$

(E — модуль упругости материала; c — скорость звука в материале). Результаты расчета параметра D для керамик, полученных стандартным методом и методом SPS, приведены в табл. 2.

Анализ результатов расчетов показывает, что критерий эффективности диссипации энергии для керамики, полученной методом SPS, приблизительно на 20 % больше, чем

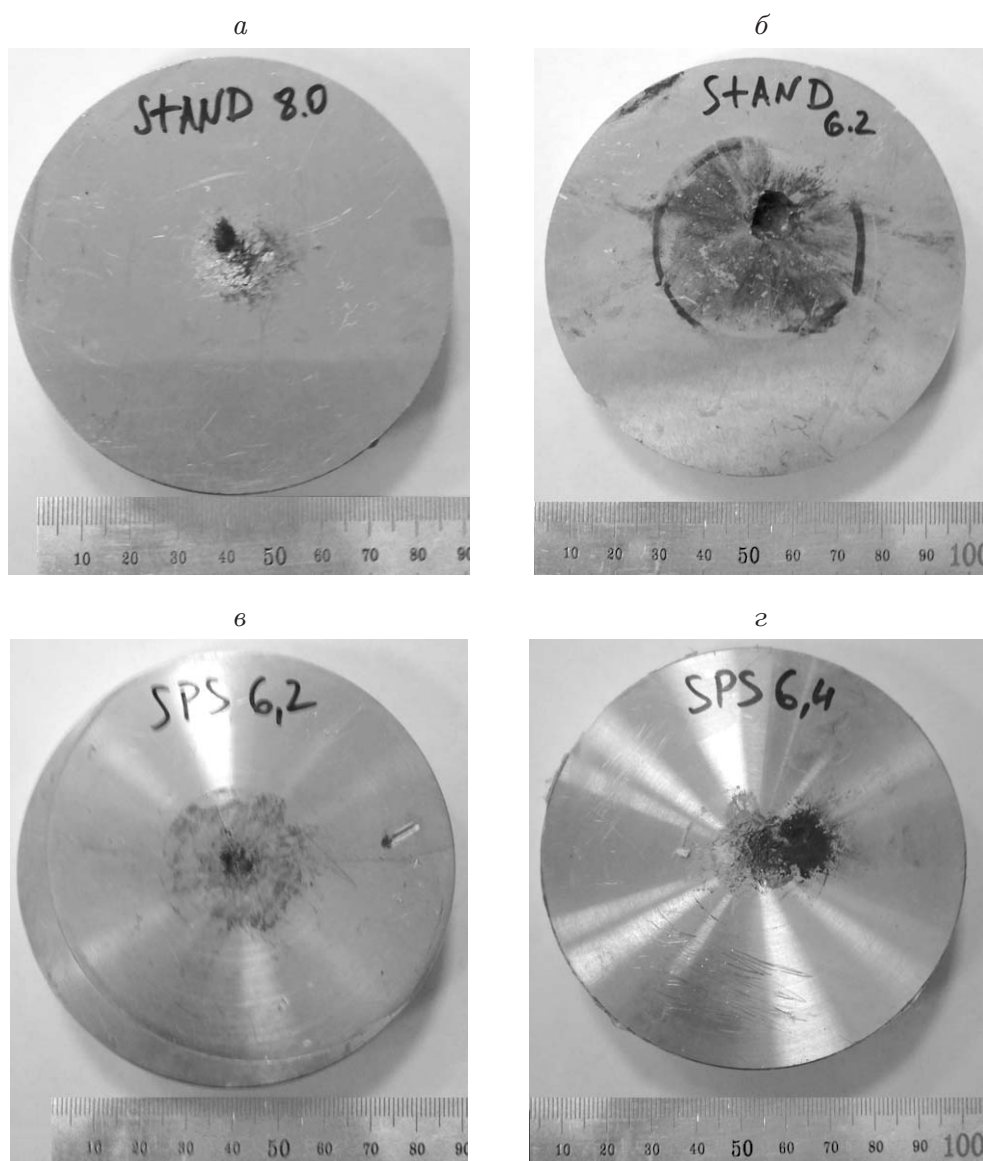


Рис. 4. Пластины-свидетели после испытаний:

a, б — пластины, полученные с использованием стандартного метода свободного спекания (*a* — $\delta = 8,0$ мм, *б* — $\delta = 6,2$ мм), *в, з* — пластины, полученные с использованием метода SPS (*в* — $\delta = 6,2$ мм, *з* — $\delta = 6,4$ мм)

Таблица 2

Характеристики исследованных материалов

Материал	Метод получения	ρ , г/см ³	E , ГПа	c , км/с	H_V , МПа	K_{Ic} , МПа · м ^{1/2}	$D \cdot 10^6$, с ⁻¹
Al ₂ O ₃ — MgAl ₂ O ₄ (1,2 %) — ZrO ₂ (0,1 %)	Стандартный метод свободного спекания	3,91	350	9,5	13 800	2,1	3,9
Al ₂ O ₃ — MgAl ₂ O ₄ (1,5 %)	Метод SPS	3,99	350	9,4	17 100	2,5	4,9

для керамики, полученной стандартным методом. Заметим также, что динамическая стойкость керамической пластины толщиной $\delta = 6,2$ мм, изготовленной с использованием метода SPS, сопоставима со стойкостью пластины толщиной 8 мм, изготовленной с помощью стандартного метода. Данное различие можно объяснить бóльшим значением критерия диссипации энергии.

Таким образом, высокие динамические характеристики керамики на основе оксида алюминия достигаются за счет корректного выбора величин твердости и трещиностойкости и их соотношения.

Выводы. С использованием метода искрового плазменного спекания получены керамические пластины диаметром 30 мм, материал которых имеет бóльшую плотность ($3,993 \div 3,999$ г/см³) и твердость ($H_V = 17,1$ ГПа). Средний размер зерна в керамике, полученной методом SPS, в 3–7 раз меньше размера зерна в стандартной керамике.

Проведено исследование защитных характеристик керамики на основе оксида алюминия при динамическом нагружении ударником диаметром 6 мм и высотой 22 мм, изготовленным из закаленной стали. Показано, что диссипация энергии в материале, полученном с использованием метода искрового плазменного спекания, существенно больше, чем в материале, изготовленном с помощью метода свободного спекания, поэтому он является более стойким к динамическим нагрузкам. Способность керамики, полученной методом искрового плазменного спекания, к поглощению большого количества энергии обусловлена оптимальным соотношением твердости и трещиностойкости этого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Niihara K.** New design concept of structural ceramics. Ceramic nanocomposites // J. Ceramic Soc. Japan. 1991. V. 99, N 10. P. 974–982.
2. **Sternitzke M.** Review: structural ceramic nanocomposites // J. Europ. Ceram. Soc. 1998. V. 17. P. 1061–1082.
3. **Sternitzke M., Derby B., Brook R. J.** Alumina/silicon carbide nanocomposites by hybrid polymer/powder processing: microstructures and mechanical properties // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V. 81, iss. 1. P. 41–48.
4. **Young M. K., Won T. K., Young-Wook K.** Development of Al₂O₃ composite tool for machining application // Ceram. Intern. 2004. V. 30. P. 2081–2086.
5. **Barry J., Byrne G.** Cutting tool wear in the machining of hardened steels. Pt 1. Alumina/TiC cutting tool // Wear. 2001. V. 247, N 2. P. 139–215.
6. **Krell A., Strassburger E., Hutzler Th., Klimke J.** Single and polycrystalline transparent ceramic armor with different crystalline structure // J. Amer. Ceram. Soc. 2013. V. 96, iss. 9. P. 2718–2721.
7. **Chabera P., Boczkowska A., Morka A., et al.** Comparison of numerical and experimental study of armour system based on alumina and silicon carbide ceramics // Bull. Polish Acad. Sci. 2015. V. 63, N 2. P. 363–367.
8. **Azarafza R., Arab A., Mehdipoor A.** Impact behavior of ceramic-metal armour composed of Al₂O₃-nano SiC composite // Intern. J. Adv. Design Manufactur. Technol. 2012. V. 5, N 5. P. 83–87.
9. **Kaufman C., Cronin D., Worswick M., et al.** Influence of material properties on the ballistic performance of ceramic for personal body armour // Shock Vibrat. 2003. V. 10, N 1. P. 51–58.
10. **Rozenberg Z., Yeshurun Y.** The relation between ballistic efficiency and compressive strength of ceramic tiles // J. Impact Engng. 1988. V. 7, N 3. P. 357–362.

11. **Sujirote K., Dateraksa K.** Ballistic fracture of alumina ceramics // J. Nat. Metal Materials Technol. 2009. V. 13. P. 117–119.
12. **Badmos A. Y., Ivey D. G.** Characterization of structural alumina ceramics used in ballistic armour and wear applications // J. Materials Sci. 2001. V. 36. P. 4995–5005.
13. **Lundberg P., Westerling L., Lundberg B.** Influence of scale on the penetration of tungsten rods into steel-backed alumina targets // J. Impact Engng. 1996. V. 18, N 4. P. 403–416.
14. **Medvedovski E.** Ballistic performance of armour ceramics: influence of design and structure. Pt 1 // Ceramics Intern. 2010. V. 36. P. 2103–2155.
15. **Munir Z. A., Quach D. V.** Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. V. 94, iss. 1. P. 1–19.
16. **Chuvil'deev V. N., Panov D. V., Boldin M. S., et al.** Structure and properties of advanced materials obtained by spark plasma sintering // Acta Astronaut. 2015. V. 109. P. 172–176.
17. **Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M.** Spark plasma sintering of alumina // J. Amer. Ceram. Soc. 2002. V. 85, iss. 8. P. 1921–1927.
18. **Wang S. W., Chen L. D., Hirai T., Guo J.** Formation of Al_2O_3 grains with different sizes and morphologies during the pulse electric current sintering process // J. Materials Res. 2001. V. 16, N 12. P. 3514–3517.
19. **Kim B. N., Hiraga K., Morita K., Yoshida H.** Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina // J. Europ. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 323–327.
20. **Demuyncka M., Erauwa J. P., Van der Biest O., et al.** Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study // J. Europ. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 1957–1964.
21. **Эванс А. Г.** Конструкционная керамика / А. Г. Эванс, Т. Г. Ленгдон. М.: Металлургия, 1980.
22. **Федосов С. А.** Определение механических свойств материалов микроиндентированием: Современ. зарубеж. методики / С. А. Федосов, Л. Пешек. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2004.

*Поступила в редакцию 18/IX 2019 г.,
после доработки — 1/XI 2019 г.
Принята к публикации 25/XI 2019 г.*
