

Научная статья

УДК 621.762

DOI 10.18101/2306-2363-2025-2-17-28

**Совершенствование технологии
корундовых бронематериалов, модифицированных
добавками эвтектического состава**

© Головки Василий Васильевич

студент

terfer36@yandex.ru

© Сажнев Михаил Павлович

студент

MiSaXa47@yandex.ru

© Макаров Николай Александрович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой

makarov.n.a@muctr.ru

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, 9

Аннотация. В работе приведены данные исследований порошков трех составов, полученных методом лазерной абляции. Смесь оксидов алюминия Al_2O_3 и циркония ZrO_2 в разных соотношениях — 10, 20 и 30 масс. % соответственно. Прекурсоры были исследованы методами СЭМ, РФА и БЭТ. Отформованные изделия обжигались при температурах от 1500 °С до 1600 °С. Получены основные характеристики готовой керамики: плотность, пористость и предел прочности на изгиб. Среди образцов каждого состава отобран экземпляр с лучшим показателем прочности на изгиб, для исследования микроструктуры методом СЭМ. На основе проведенных исследований определены влияние добавки диоксида циркония на фазовый состав, механические свойства корундовой бронекерамики, а также оптимальные технологические параметры синтеза.

Ключевые слова: оксид циркония, оксид алюминия, корунд, эвтектическая добавка, прочность, керамика, бронекерамика, технология бронематериалов.

Для цитирования

Головки В. В., Сажнев М. П., Макаров Н. А. Совершенствование технологии корундовых бронематериалов, модифицированных добавками эвтектического состава // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2025. Вып. 2. С. 17–28.

Введение

Использование оксида алюминия распространено во многих технологиях изготовления керамических изделий. Свойства получаемых материалов можно регулировать с помощью добавок, влияющих на структуру материала. С учетом доступности и низкой себестоимости основного компонента — оксида алюминия — разработано много составов, применяемых в различных областях, например, бронекерамика, микроэлектроника, биоимпланты [1–3]. Важным критерием материала, подбираемого для создания бронезащитных элементов, является твердость. Ко-

рунд имеет значение 9 по шкале Мооса. Данный параметр связан со структурой (тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}c$) [4]. Керамика на основе оксида алюминия эффективна для использования в химически агрессивных средах и в условиях высоких температур [6]. Примером изделий, созданных из составов с основой из оксида алюминия, могут послужить протезы с добавлением циркония, что обусловлено их высокой биосовместимостью, абразивные материалы, некоторые электронные компоненты (подложки и изоляторы), бронезлементы, бронезилеты, огнеупоры, сопла ракетных двигателей, лопадки турбин авиадвигателей, обтекатели и тепловые экраны, использующиеся в ракетостроении и авиации [6–9].

Керамические виды брони становятся довольно распространенными. Хорошими механическими показателями обладает броня, состоящая из карбида брома, предел прочности при изгибе 480 МПа, твердость по Виккерсу 49,1 ГПа. Из нее изготавливают бронезилеты для высшего состава военнослужащих. Недостатком является высокая стоимость, поскольку цена за одно и то же изделие может быть выше в 15 раз по сравнению с броней, сделанной из алюмооксидной керамики [10]. Бронезлементы на основе оксида алюминия обладают следующими характеристиками: твердостью до 20 ГПа по Виккерсу и пределом прочности при изгибе до 450 МПа, в зависимости от технологии изготовления [11; 12]. Существенным недостатком корундовой керамики с высоким содержанием глинозема является высокая температура спекания, составляющая порядка 1700–1800° С. Добиться снижения температуры спекания и улучшения характеристик можно за счет использования добавок. Введение дополнительных компонентов может улучшить физико-механические характеристики конечного изделия за счет лучшего контроля получения конечной структуры. Примером такого метода может послужить использование добавок для увеличения трещиностойкости материала без снижения твердости [13].

Использование добавок основывается на механизмах изменения микроструктуры материала, например, ограничение роста зерен или образование стеклофазы. К распространенным добавкам можно отнести оксиды циркония, иттрия или марганца. Также их можно использовать вместе для создания эвтектических составов [14]. Образование упрочняющих фаз положительно сказывается на баллистической устойчивости бронезлементов (увеличение прочности на изгиб составляет 600–800 МПа). Применение модифицирующих добавок является актуальным методом для контролируемого изменения свойств бронекерамики, например, повышение баллистической эффективности устойчивости к многократным ударным воздействиям [15].

Цель работы: исследование влияния добавки диоксида циркония ZrO_2 на фазовый состав и механические свойства корундовой бронекерамики. Изучение свойств готовой керамики из оксидов алюминия и циркония, полученных методом лазерной абляции.

Объекты и методы исследования

В качестве исходного сырья использовался порошок, полученный методом лазерной абляции. Лазерная абляция — это процесс испарения и диспергирования материала с поверхности мишени под воздействием импульсного лазерного излучения. Полученные наночастицы конденсируются в виде порошка, который состоит из смеси оксидов — Al_2O_3 и ZrO_2 . Химический состав и наименование образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы смесей полученных методом лазерной абляции

Наименование	Состав, мас. %
Al-Zr-10	Al ₂ O ₃ — 90; ZrO ₂ — 10
Al-Zr-20	Al ₂ O ₃ — 80; ZrO ₂ — 20
Al-Zr-30	Al ₂ O ₃ — 70; ZrO ₂ — 30

Исследование удельной поверхности порошков проводилось по методу Брунауэра — Эммета — Теллера. В таблице 2 представлены результаты БЭТ.

Таблица 2

Результаты БЭТ

Наименование	S _{уд} , м ² /г
Al-Zr-10	81,48 ± 0,11
Al-Zr-20	79,87 ± 0,10
Al-Zr-30	73,73 ± 0,12

Исследование состава прекурсоров проводилось методом РФА. На рисунке 1 изображены результаты РФА прекурсоров.

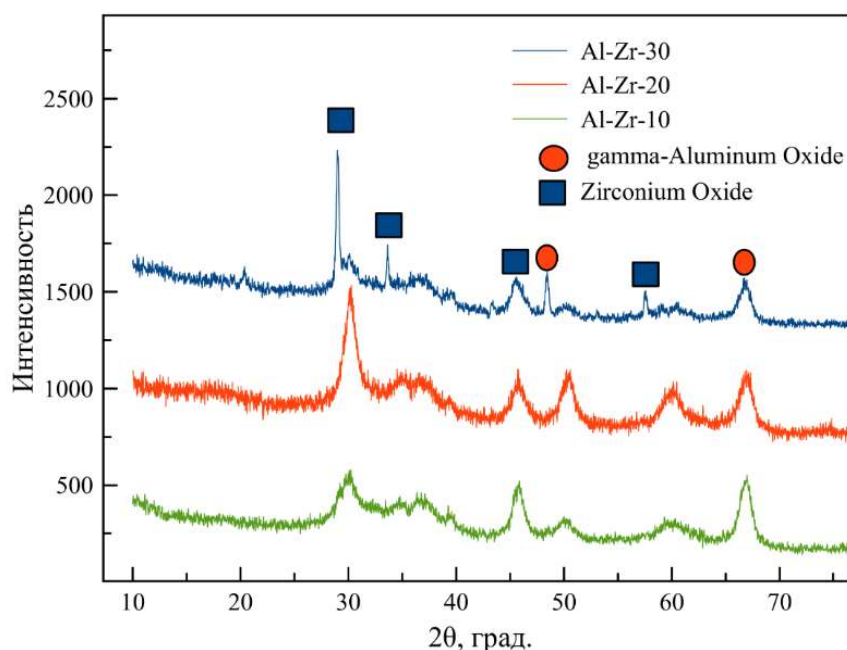


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа прекурсоров

Для исследования микроструктуры прекурсоров использован метод СЭМ. На рисунках 2–5 изображены результаты СЭМ.

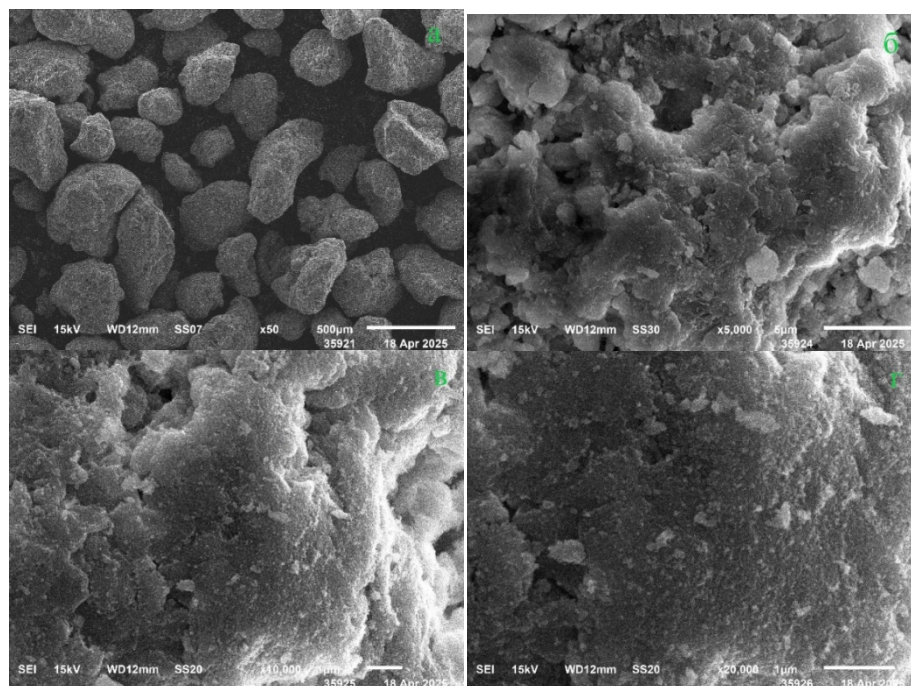


Рис. 2. Микроструктуры образца Al-Zr-10.
Увеличение: x50 (а), x5000 (б), x10000 (в), x20000 (г)

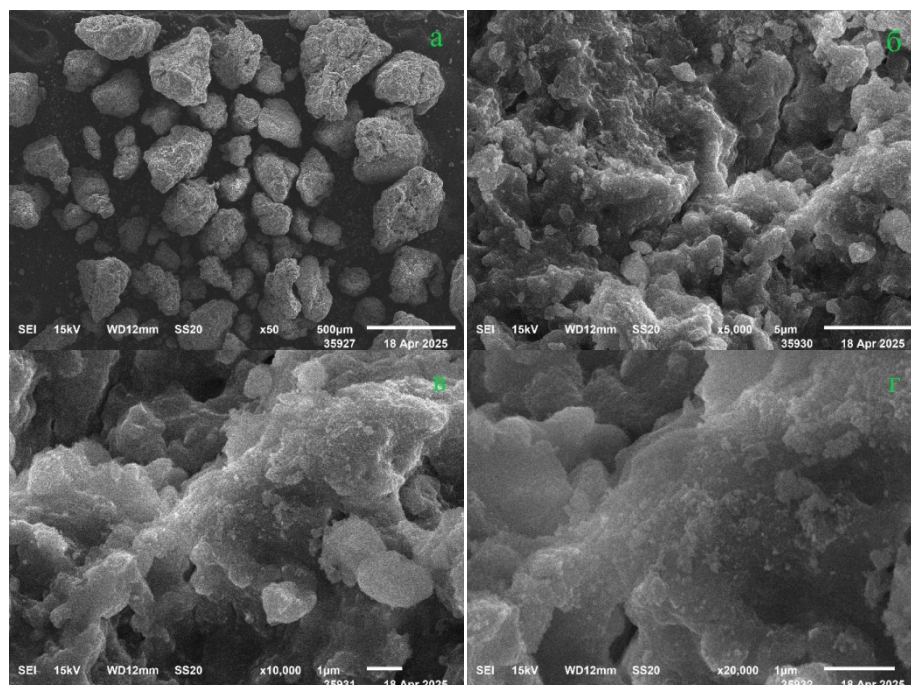


Рис. 3. Микроструктуры образца Al-Zr-20.
Увеличение: x50 (а), x5000 (б), x10000 (в), x20000 (г)

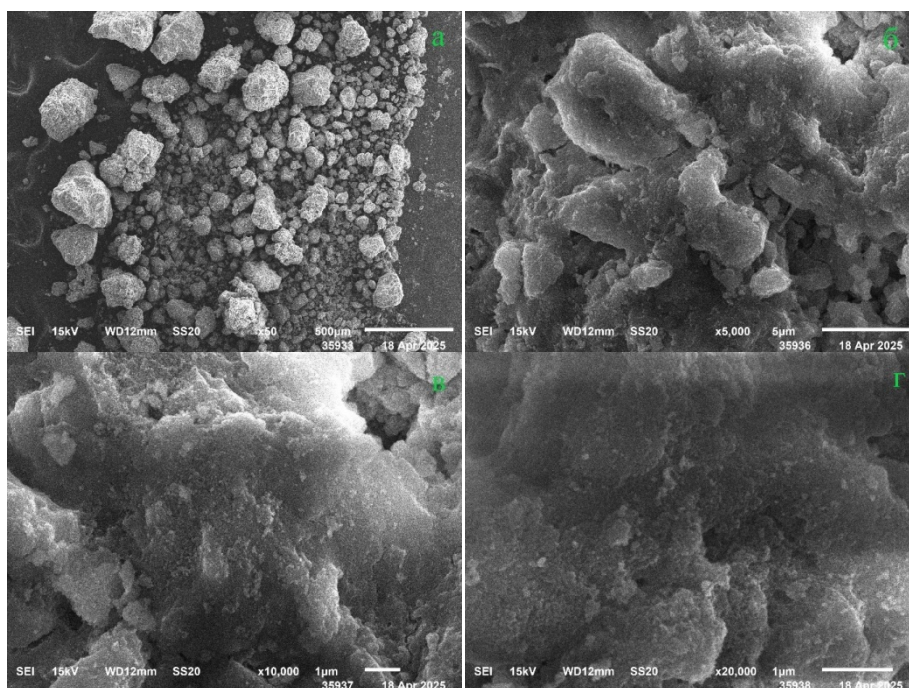


Рис. 4. Микроструктуры образца Al-Zr-30.
Увеличение: x50 (а), x5000 (б), x10000 (в), x20000 (г)

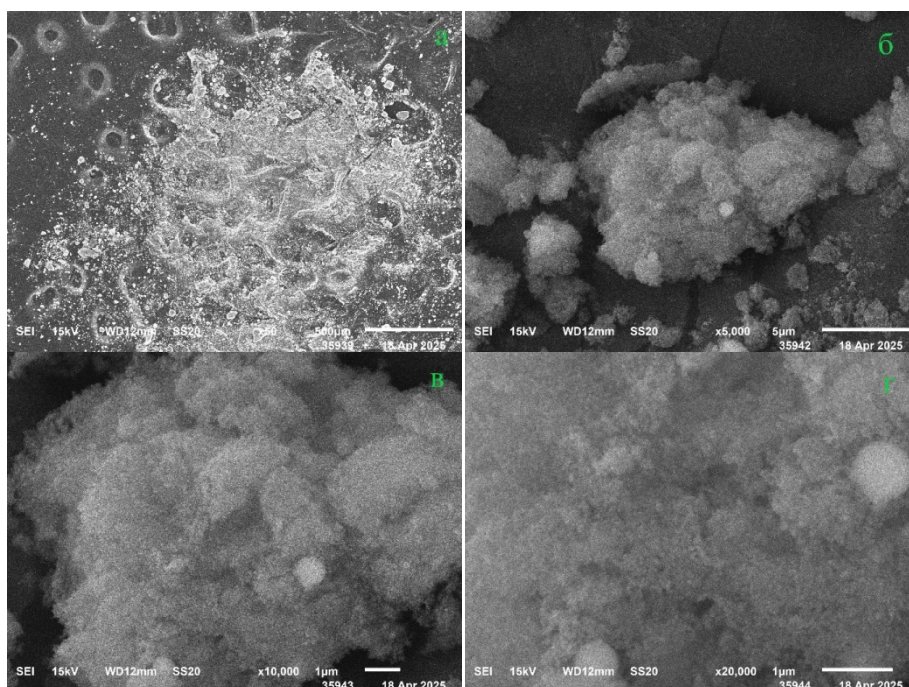


Рис. 5. Микроструктуры образца Al-Zr-10 без временной технологической связи.
Увеличение: x50 (а), x5000 (б), x10000 (в), x20000 (г)

Изделия отформованы методом полусухого прессования с добавлением в исходную смесь временной технологической связки в виде раствора поливинилового спирта концентрацией 5 мас. % и с последующим гранулированием. Форма изделий — балочка с габаритными размерами 40×4×4 мм. Давление двустороннего прессования составило 100 МПа. Обжиг изделий проводили в интервале температур от 1500 до 1600° С в печи с нагревателями из хромита лантана. Скорость нагревания составляла 3° С/мин. Заданная температура поддерживалась на протяжении трех часов. После выдержки печь охлаждалась до 850° С в течение 5 часов по режиму, затем охлаждение осуществляли вместе с печью.

В таблице 3 представлены наименования образцов, полученных после обжига.

Таблица 3

Наименования обожженных образцов

Содержание оксида циркония, масс %	Температура обжига, °С			
	1500 °С	1550 °С	1580 °С	1600 °С
10	Al-Zr-10-1500	Al-Zr-10-1550	Al-Zr-10-1580	Al-Zr-10-1600
20	Al-Zr-20-1500	Al-Zr-20-1550	Al-Zr-20-1580	Al-Zr-20-1600
30	Al-Zr-30-1500	Al-Zr-30-1550	Al-Zr-30-1580	Al-Zr-30-1600

Кажущаяся плотность и пористость определены методом гидростатического взвешивания. Результаты измеряемых параметров представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Результаты определения открытой пористости

Наименование образца	Открытая пористость, %	Наименование образца	Открытая пористость, %	Наименование образца	Открытая пористость, %
Al-Zr-10-1500	7,3±0,4	Al-Zr-20-1500	2,4±0,8	Al-Zr-30-1500	2,4±0,5
Al-Zr-10-1550	4,4±0,4	Al-Zr-20-1550	0,8±0,3	Al-Zr-30-1550	0,4±0,6
Al-Zr-10-1580	1,6±0,8	Al-Zr-20-1580	1,2±0,2	Al-Zr-30-1580	1,2±0,6
Al-Zr-10-1600	1,6±0,7	Al-Zr-20-1600	1,9±0,4	Al-Zr-30-1600	2,2±0,8

Таблица 5

Результаты расчетов средней относительной плотности

Наименование образца	Относительная плотность, %	Наименование образца	Относительная плотность, %	Наименование образца	Относительная плотность, %
Al-Zr-10-1500	89,35	Al-Zr-20-1500	90,41	Al-Zr-30-1500	91,01
Al-Zr-10-1550	91,04	Al-Zr-20-1550	91,81	Al-Zr-30-1550	92,37
Al-Zr-10-1580	92,25	Al-Zr-20-1580	91,81	Al-Zr-30-1580	92,82
Al-Zr-10-1600	91,76	Al-Zr-20-1600	90,41	Al-Zr-30-1600	91,69

Предел прочности при изгибе определялся на разрывной машине «ФМ — 500». Для испытаний на изгиб на образцы оказывалась трёхточечная нагрузка. Расстояние между опорами равно 25 мм. Результаты испытаний на изгиб приведены в таблице 6.

Таблица 6

Результаты измерения предела прочности при изгибе

Наименование образца	Предел прочности при изгибе σ , МПа	Наименование образца	Предел прочности при изгибе σ , МПа	Наименование образца	Предел прочности при изгибе σ , МПа
Al-Zr-10-1500	120 $\pm$ 29	Al-Zr-20-1500	130 $\pm$ 39	Al-Zr-30-1500	278 $\pm$ 30
Al-Zr-10-1550	126 $\pm$ 25	Al-Zr-20-1550	141 $\pm$ 34	Al-Zr-30-1550	292 $\pm$ 9
Al-Zr-10-1580	158 $\pm$ 15	Al-Zr-20-1580	244 $\pm$ 21	Al-Zr-30-1580	285 $\pm$ 20
Al-Zr-10-1600	161 $\pm$ 11	Al-Zr-20-1600	252 $\pm$ 30	Al-Zr-30-1600	334 $\pm$ 34

После испытаний на изгиб образцов с наибольшими показателями прочности каждого состава была изучена с помощью метода СЭМ. Результаты СЭМ срезов образцов приведены на рисунках 6–8.

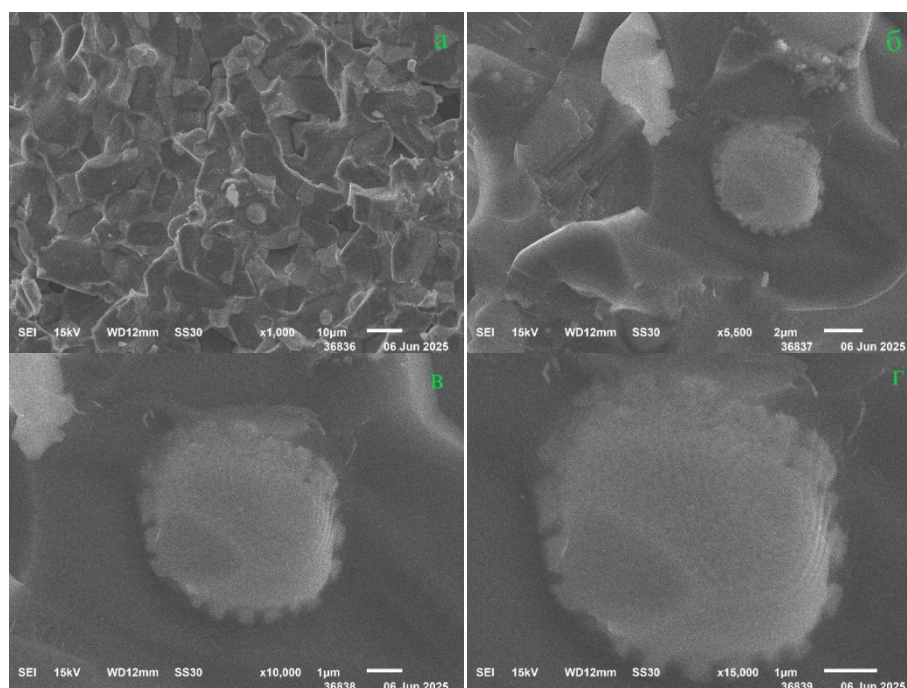


Рис. 6. Результаты СЭМ для образцов состава Al-Zr-10 (скол).
Увеличение: x1000 (а), x5500 (б), x10000 (в), x15000 (г)

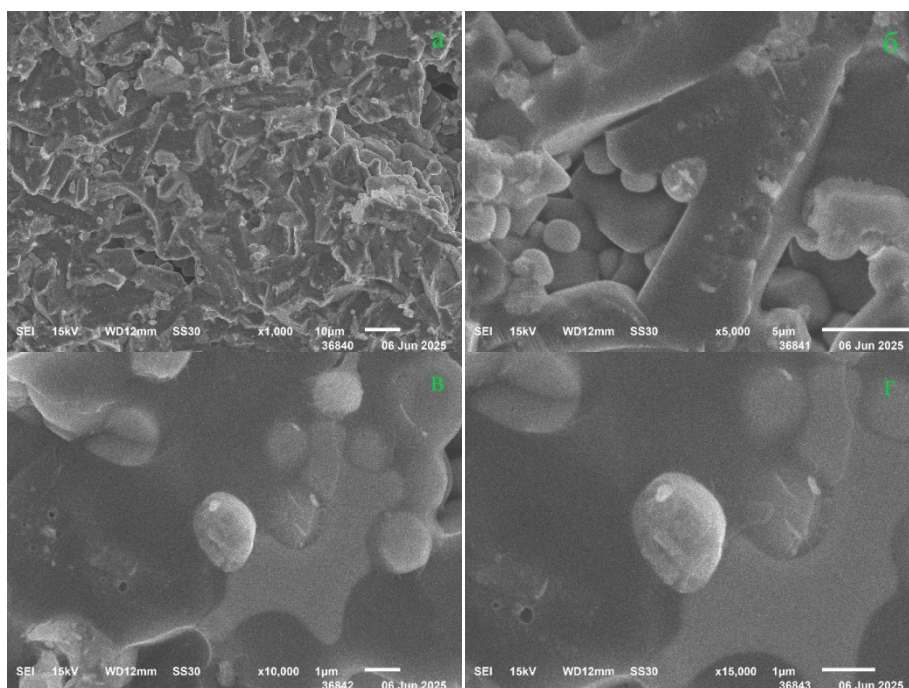


Рис. 7. Результаты СЭМ для образцов состава **Al-Zr-20** (скол).
Увеличение: x1000 (а), x5500 (б), x10000 (в), x15000 (г)

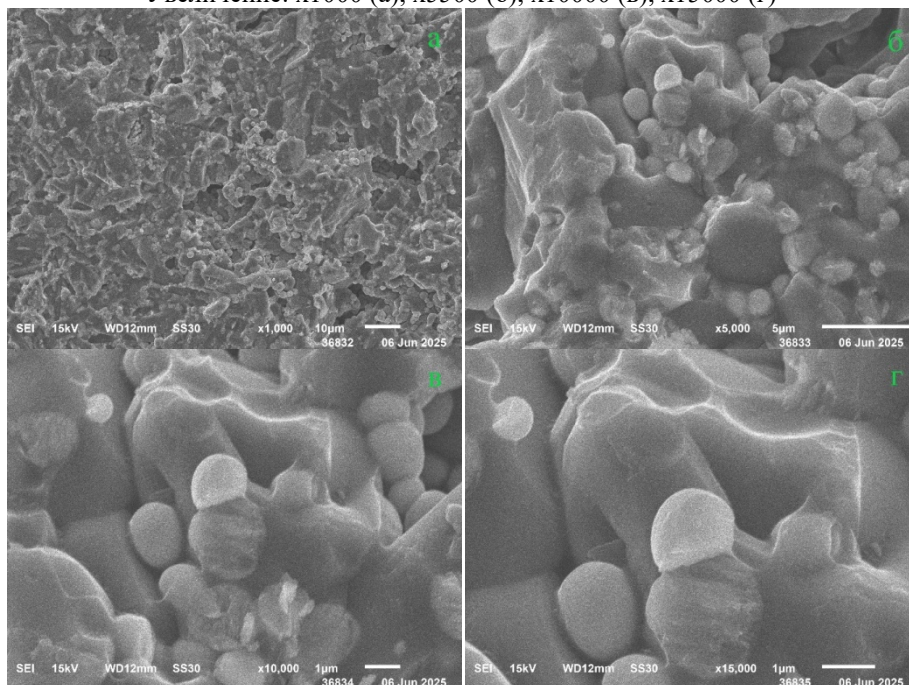


Рис. 8. Результаты СЭМ для образцов состава **Al-Zr-30** (скол).
Увеличение: x1000 (а), x5500 (б), x10000 (в), x15000 (г)

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения удельной площади поверхности методом БЭТ демонстрируют значения, соответствующие субмикронному размеру частиц. Такие составы могут быть использованы для применения составов в качестве сорбентов или катализаторов. Предполагаются высокие химическая и каталитическая активности. Вероятна склонность порошков к агрегации за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Значительная поверхностная энергия частиц форсирует агрегацию. Уплотнение порошка с временной технологической связкой (40 мас. % изначальной массы порошка) осложнено из-за сильного трения частиц и их агломерации, для улучшения прессуемости требуется ввод пластификаторов или применение иной временной технологической связки. В обжиге поры высокоактивного порошка могут быстрее закрываться на поверхности изделия, способствуя образованию изолированных, что сказывается на прочностных характеристиках бронезлемента. Большая поверхностная энергия упрощает ввод добавок, усиливая взаимодействие между частицами, позволяет снизить температуру спекания, однако усиливает и агрегацию. Для бронематериалов критическое значение имеют показатели трещиностойкости и прочности, которые могут быть увеличены за счет получения изделий из высокодисперсных порошков. Ударная вязкость из-за этого может быть ниже, поэтому необходимо введение добавок, контролирующих рост зерен. Слишком мелкие зерна могут привести к хрупкости материала.

РФА выявил наличие гамма-оксида алюминия и диоксида циркония тетрагональной формы, что соответствует выбранному составу. Примеси не выявлены, но для лучшей оценки стоит использовать более точные методы анализа.

На рисунках 2, 3, 4 и 5 изображены фотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопией, для образцов каждого состава, а также образцов без технологической связки. Состав $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10}$ содержит агрегаты неправильной формы со средним диаметром, составляющим 5,0 мкм. Агрегация частиц вызвана добавлением временной технологической связки. Форма частиц сферическая со средним диаметром, равным 0,4 мкм. Для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10}$ характерны агрегаты неправильной формы со средним диаметром 3,0 мкм, образованные частицами сферической формы, средний размер которых составляет 0,4 мкм. Состав $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-30}$ отличается размером агрегатов, составляющим 1,5 мкм. Разные диаметры агрегатов объясняются неодинаковым распределением временной технологической связки. Имеются таблитчатые агрегаты, размер которых составляет 0,4 мкм. Образец без технологической связки позволяет лучше оценить размер частиц, полученных методом лазерной абляции. Агрегаты в этом случае меньше, их диаметр составляет 0,8 мкм, частицы имеют форму сферы и размер менее 0,1 мкм. В таблице 7 представлены результаты СЭМ.

Открытая пористость снижается по мере роста температуры обжига и увеличения концентрации циркония. Пористость является неоднозначным параметром в бронематериалах, поскольку она в целом снижает прочность изделий, но может увеличивать баллистическую устойчивость за счет рассеивания энергии. В рамках изготовления бронематериалов наилучшим решением будет незначительная и контролируемая пористость изделий.

На среднюю относительную плотность образцов влияют температура обжига и содержание диоксида циркония — по мере увеличения этих параметров отно-

сительная плотность растет. Это напрямую влияет на прочностные характеристики бронезащитных элементов из керамики. Для достижения наилучших показателей корундовая бронекерамика должна обладать средней относительной плотностью не менее 95 %.

Таблица 7

Сравнение результатов СЭМ

Состав	Размер агрегатов, мкм	Средний размер частиц, мкм	Форма частиц
Al-Zr-10	5,0	0,4	Сфера
Al-Zr-20	3,0	0,4	Сфера
Al-Zr-30	1,5	0,4	Сфера, цилиндр
Al-Zr-10 (Без связки)	0,8	0,1	Сфера

В случае изготовления образцов при одинаковой температуре обжига рост предела прочности на изгиб обусловлен увеличением массовой доли диоксида циркония. Рост данного показателя в ином случае связан с увеличением температуры обжига. Чем выше предел прочности на изгиб, тем лучше керамика сохраняет целостность после первого удара, а также минимизирует площадь повреждения, снижая риск сквозного пробития.

На рисунках 6, 7, 8 изображены фотографии микроструктуры скола полученной керамики. Спекание образцов во всех случаях протекает по жидкофазному механизму с растворением — кристаллизацией. Средний размер частиц составляет 5–6 мкм, в структуре присутствуют субмикронные частицы диоксида циркония. Диоксид циркония не подвержен рекристаллизации, что дает основание надеяться на высокие показатели ударной прочности и трещиностойкости. Подводя итоги, можно заключить, что ударная вязкость лучше у последнего образца. Состав Al-Zr-30 лучше подходит для получения бронекерамики с более равномерной структурой и показателями прочности.

Заключение

Результаты исследования показывают основные закономерности изготовления керамических бронезащитных элементов с основой из оксидов алюминия и циркония. Метод лазерной абляции позволил получить качественное сырье для такой керамики.

Установлено, что увеличение температуры обжига положительно сказывается на прочностных характеристиках изделий. Оптимальной температурой обжига является 1580 °С. Увеличение кажущейся плотности обусловлено ростом массовой доли диоксида циркония, что сопровождается увеличением прочностных характеристик конечного изделия. Открытая пористость образцов не превышает 5 %, что положительно сказывается на пределе прочности на изгиб. По мере увеличения температуры обжига растет предел прочности при изгибе, что благоприятно сказывается на баллистической устойчивости конечных изделий.

Анализ микроструктуры сырья показывает, что размер и распределение частиц играют важную роль для получения керамики с высокими показателями свойств. Использование высокодисперсных частиц представляет большой инте-

рес за счет снижения температуры обжига изделий, а также большого потенциала для введения более сложных и комплексных добавок с целью снижения температуры спекания и получения керамики с улучшенными свойствами.

Прекурсоры, полученные методом лазерной абляции, применимы для изготовления бронематериалов. Также за счет большой удельной поверхности их можно использовать в качестве абсорбентов и катализаторов. Совершенствование технологии корундовых бронематериалов может осуществляться за счет введения добавок, а также улучшения технологических условий производства.

Литература

1. Monteiro S. N., Louro L. H. L., Gomes A. V., de Matos Chagas C. F., Caldeira A. B., Lima É. P. Jr. How Effective is a Convex $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ Ceramic Armor? *Ceramics International*. 2016; 42(35): 7844–7847.
2. Goyal R. K., Tiwari A. N., Mulik U. P., Negi Y. S. Novel High Performance Al_2O_3 /poly (ether ether ketone) Nanocomposites for Electronics Applications. *Composites Science and Technology*. 2007; 67(9): 1802–1812.
3. Fan G., Zhang J., Shen Zh., Dong D., Su H. Integrated Processing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Eutectic Implants with Bioactive Ca-P Coatings by Laser Cladding. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022; 18: 2842–2852.
4. Бехтин А. Г. Курс минералогии: учебное пособие. 4-е изд., испр. и доп. Москва: ИДКДУ, 2023. 736 с. Текст: непосредственный.
5. Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed. New York, Wiley, 1976, 1032 p.
6. Heimann R. B. *Bioceramics: Materials, Properties, Applications*. Weinheim, Wiley-VCH, 2020. 432 p.
7. Yao W., Chen Zh., Yang J. et al. Surface Roughness and Fracture Cracks of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Composite Coating by Wet Chemical Mechanical Grinding with Structured Abrasives Pad. *Journal of Materials Research and Technology*. 2024; 33: 361–375.
8. Ma B., Zan W., Tang J. et al. Preparation of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ Refractories Doped with La_2O_3 and the Wetting Permeation Behavior by Alkaline Slag. *Construction and Building Materials*. 2024; 447: 138008.
9. Radha A., Prabu D. A., Jayakumar K. S. et al. Mechanical Behavior and Characterization of Al7075 Reinforced with Al_2O_3 and TiC Hybrid Metal Matrix Composite. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 62(2): 876–881.
10. Galanov B. A., Kartuzov V. V., Grigoriev O. N. et al. Penetration Resistance of $\text{B}_4\text{C-CaB}_6$ Based Light-weight Armor Materials. *Procedia Engineering*. 2013; 58: 328–337.
11. Krell A., Strassburger E. Ceramic Armor Materials by Design. *Ceramic Transactions*. 2018; 261: 3–22. ISBN 978-1-119-52001-7.
12. Medvedovski E. Ballistic Performance of Armour Ceramics: A Comprehensive Review. *Journal of Materials Science*. 2010; 45(5): 1309–1321.
13. Wereszczak A. A., Kirkland T. P., Strong K. T. Strength and Fracture of Al_2O_3 Armor Materials. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2012; 9(4): 665–675.
14. Liu X., Zhang Y., Wang J. $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Eutectic Composites: Fabrication and Characterization. *Materials & Design*. 2020; 185: 108231.
15. Borodianska H., Demirskyi Y., Sakka Y. Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ Composites Prepared by Spark Plasma Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017; 37(4): 1253–1260.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 15.09.2025; принята к публикации 15.09.2025

Improvement of the Technology
of Corundum Armor Materials Modified with Eutectic Additives

Vasily V. Golovko
Student
terfer36@yandex.ru

Mikhail P. Sazhnev
Student
misaxa47@yandex.ru

Nikolay A. Makarov
Dr. Sci. (Engineering), Prof., Head of Department
makarov.n.a@muctr.ru

Mendeleev Russian University of Chemical Technology
9 Miusskaya Square, Moscow 125047, Russia

Abstract. This study presents research data on three powder compositions obtained via laser ablation. The mixtures consist of aluminum oxide (Al_2O_3) and zirconium oxide (ZrO_2) in varying proportions — 10, 20, and 30 wt.%, respectively. We have analyzed the precursors using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and beta-electron fluorescence (BET). The molded specimens were sintered at temperatures ranging from 1500 °C to 1600 °C. We determined key characteristics of final ceramic products: density, porosity, and flexural strength. From each composition, the sample with the highest flexural strength was selected for microstructural analysis of the cross-section using SEM. The study investigated the influence of zirconium dioxide additives on the phase composition and mechanical properties of corundum-based armor ceramics, as well as the optimal synthesis parameters.

Keywords: zirconium oxide, aluminum oxide, corundum, eutectic additive, strength, ceramics, armor ceramics, armor material technology.

For citation

Golovko V. V., Sazhnev M. P., Makarov N. A. Improvement of the Technology of Corundum Armor Materials Modified with Eutectic Additives. *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics.* 2025; 2: 17–28 (In Russ.).

The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 15.09.2025; accepted for publication 15.09.2025.