

УДК 66.011
ББК Л1.7

Александр Викторович Галахов

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник,
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН
(Москва, Россия), e-mail: metal@zabspu.ru

Виктор Александрович Зеленский

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН
(Москва, Россия), e-mail: zelensky55@bk.ru

Лев Васильевич Коваленко

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН
(Москва, Россия), e-mail: metal@zabspu.ru

Сергей Фёдорович Забелин

доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор,
Забайкальский государственный университет
(Чита, Россия), e-mail: metal@zabspu.ru

Михаил Иванович Алымов

доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор,
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН
(Москва, Россия), e-mail: metal@zabspu.ru

Жидкофазный синтез оксинитрида алюминия¹

Проведен анализ технологий синтеза оксинитрида алюминия-AlON, применяемого для изготовления прозрачной броневой керамики. Показано, что наиболее эффективным является метод жидкофазного синтеза AlON, где процесс синтеза не совмещен со спеканием и отдельно синтезированное сырье расширяет технологические возможности производства. Экспериментально установлено, что еще более перспективным является метод, в котором синтез проводили по схеме, включающей приготовление обезвоженного геля, его термическую деструкцию с последующим азотированием в аммиачной среде, и в котором использовали неорганические исходные материалы в виде предварительно синтезированного порошкового сырья. Применение разработанной технологии позволяет использовать при изготовлении изделий всю гамму методов керамической технологии – формование и спекание без применения давления, а это позволяет получать изделия сложной формы, например, прозрачные тонкостенные оболочки, которые применяют в ракетной технике.

Ключевые слова: бронезащита, прозрачная керамика, синтез оксинитрида алюминия, неорганические исходные материалы, синтез порошкового сырья.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 13-08-00336а.

Aleksandr Viktorovich Galakhov

*Candidate of Engineering Science,
Baykov Institute of Metallurgy and Material Science,
Russian Academy of Sciences
(Moscow, Russia), e-mail: metal@zabspu.ru*

Viktor Aleksandrovich Zelenskiy

*Candidate of Physics and Mathematics, Leading Researcher,
Baykov Institute of Metallurgy and Material Science,
Russian Academy of Sciences
(Moscow, Russia), e-mail: zelensky55@bk.ru*

Lev Vasil'evich Kovalenko

*Doctor of Engineering Science, Leading Researcher,
Baykov Institute of Metallurgy and Material Science,
Russian Academy of Sciences
(Moscow, Russia), an e-mail: metal@zabspu.ru*

Sergey Fedorovich Zabelin

*Doctor of Engineering Science, Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences,
Professor, Zabaikalsky State University
(Chita, Russia), e-mail: metal@zabspu.ru*

Mikhail Ivanovich Alymov

*Doctor of Engineering Science,
Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Professor,
Baykov Institute of Metallurgy and Material Science,
Russian Academy of Sciences
(Moscow, Russia), e-mail: metal@zabspu.ru*

Liquid-Phase Synthesis of Aluminum Oxynitride

The analysis of technologies for the synthesis of aluminum oxynitride (AlON) used for the manufacture of transparent armor ceramics was performed. It is shown that the most effective method of liquid-phase synthesis of AlON, where the fusion process is not aligned with separately synthesized sintering, and raw material extends the technological capabilities of production. It was experimentally established that more promising is the method in which synthesis was carried out according to the scheme consisting of preparation of dehydrated gel, its thermal decomposition, followed by nitriding in ammonia medium, wherein inorganic material was used as a raw material powder synthesized beforehand. Application of the technology can be used in manufacture of the whole range of products made by ceramic technology methods - molding and sintering without pressure, and it allows obtaining some shaped articles, e.g. transparent thin-walled shell which is used in rocket engineering.

Keywords: armor, transparent ceramics, aluminum oxynitride synthesis, inorganic raw materials, powder materialsynthesis.

Наблюдаемый в настоящее время рост пробивной мощности стрелкового оружия и малокалиберной артиллерии заставляет разработчиков средств защиты срочно искать адекватные возможности совершенствования характеристик броневых материалов и защитных структур. Задача поиска новых легких защитных материалов и структур сегодня стоит как никогда остро. Особенно это касается прозрачных броневых материалов. В этом классе материалов наиболее перспективным является прозрачная поликристаллическая керамика, в частности, керамика на базе оксинитрида алюминия – общепринятая аббревиатура AlON. Этот материал обладает уникальным комплексом свойств, необходимым для применения в средствах бронезащиты и, кроме того, не требует для своего производства применения сверхзатратных технологий. Получать прозрачные изделия сложной формы из него можно, используя традиционные для технологии керамики процессы формования и спекания. За рубежом к разработке броневой защиты из AlON проявляется активный интерес, особенно фирмами, работающими на оборону. Материал запатентован в США, его разработкой и производством занимается американская фирма "Surmet"[1].

Оксинитрид алюминия представляет собой соединение алюминия кислорода и азота и описывается формулой $Al_{23}O_{27}N_5$. Это соединение было синтезировано сравнительно недавно – в 50-х гг.

прошлого века. В наше время интерес к нему многократно возрос. Обладая низкой кристаллической симметрией – кубическая сингония, – этот материал без значительных затрат позволяет получать прозрачную керамику по обычной керамической технологии. В нижеследующей таблице приведены свойства керамики AlON в сравнении с другими прозрачными керамическими материалами.

Таблица

Сравнительные свойства прозрачной керамики

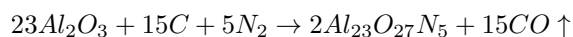
	Оксинитрид алюминия (ALON)	Фианит ($ZrO_2 + 15Y_2O_3$)	Плавленый Кварц	Алюмоиттриевый гранат $5Al_2O_3 * 3Y_2O_3$	Сапфир (Al_2O_3)	Алюмомагнезиальная шпинель ($Al_2O_3 * MgO$)
Плотность, г/см ³	3,69	6,09	2,21	4,55	3,97	3,59
Модуль Юнга, ГПа	334	215	70	28.45	344	260
Прочность при изгибе, МПа	380	455	48	435	742	184
Ударная вязкость, МПа*м	2,4	1,8	0.8	-	1,2	1,7
Твердость по Кпоор	17,7	12,5	4,5	13,5	19,8	14,9

Видно, что среди представленных керамик при средней плотности AlON обладает достаточно высокой прочностью, сопоставимой с YAG (алюмоиттриевый гранат) и фианитом (стабилизированная двуокись циркония). А по самой важной для бронезащиты характеристике – ударная вязкость – AlON превосходит все приведенные прозрачные материалы (разумеется, включая кварцевое стекло – плавленый кварц).

Из-за превосходной оптической прозрачности, прочности и твердости, оптическая керамика ALON находит перспективу для применения во многих областях гражданской и военной техники. В гражданских областях большой интерес проявлен и уже ALON применяется как керамика, прозрачная для инфракрасного излучения в области волны миллиметрового диапазона, для окон скафандров. Кроме того, она рассматривается как конкурент полупроводниковым подложкам с высокой теплопроводностью из нитрида алюминия для электронных устройств большой мощности. Большое внимание уделяется использованию AlON в военной технике. Имеется два перспективных направления. Одно связано с производством прозрачных колпаков для боевых ракет, самонаводящихся по лазерному лучу. В данном случае из-за несравнимо высокой прочности, стойкости к термическому воздействию от трения в газовом потоке этому материалу не может составить конкуренцию ни одна прозрачная керамика, включая кварц и сапфир, вследствие дороговизны технологии их производства. Второе направление использования AlON в военной технике, занимающее доминирующее место, является использование этого материала в элементах прозрачной бронезащиты. В этом направлении наиболее интересны результаты баллистических испытаний пластин из разных прозрачных керамик, выполненных в армейских лабораториях в Абердине [1]. Для испытаний использовали образцы керамических пластин из трех прозрачных керамик: AlON, магнийалюминиевой шпинели ($Al_2O_3 * MgO$), сапфира (прозрачная керамика Al_2O_3) и традиционно применяемой для этой цели кварцевой керамики. Керамика ALON показала свойства на 10 % лучше, чем шпинель, и на 20 % лучше, чем броня из сапфира. А что касается кварцевой керамики, то опытные пластины AlON по характеристикам бронезащиты превосходили пластины из кварцевого стекла на 250 %.

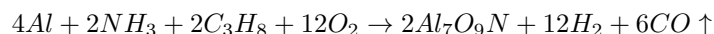
Анализ информации в рекламно-коммерческой и научной периодике показал, что возрастающий интерес к этому материалу проявляют исследовательские центры в США, Германии и Японии. В подавляющем большинстве работ по этой тематике основное внимание уделяется оптическим свойствам AlON и содержится мало сведений о технологии получения самого материала. Впервые соединение AlON было синтезировано и изучено в Японии [2; 3] в начале 50-х гг. прошлого века.

Соединение было получено путем высокотемпературного ($> 1800^\circ$) твердофазного взаимодействия между компонентами Al_2O_3 и AlN в атмосфере азота. Прозрачную керамику из этого материала получили американцы уже в конце 70 – начале 80-х гг. [4; 5] путем реакционного спекания тех же компонентов в азотной атмосфере при $1870^\circ C$. Основной негативной чертой этого процесса является использование очень высоких температур и, следовательно, высоких затрат на оборудование и технологию. В 1997 г. был предложен более дешевый метод получения порошков $AlON$ – карбо-термальный [6; 7]. В этом технологическом процессе к вышеуказанной смеси компонентов реакции добавляли углерод для «вскрытия» соединения Al_2O_3 при более низкой температуре по реакции



Применением такой технологии удалось несколько понизить ($1700^\circ C$) температуру синтеза. Этот метод в настоящее время является базовым при промышленном получении порошков $AlON$. Однако столь высокий уровень температуры синтеза, требующего для своей реализации дорогостоящего специализированного термического оборудования, существенно удорожает производство материала.

В последнее время развиваются новые технологические подходы, основанные на альтернативных методах синтеза. Например, в работе [8] синтезировали сферические порошки $AlON$ прямым нитрированием порошков металлического алюминия в пламени горелки в газовой среде из смеси азот- и углеродсодержащих газов по реакции



Этот метод синтеза обладает невысокой производительностью, к тому же неоднородность тепловых условий в пламени горелки не обеспечивает точную стехиометрию и необходимую чистоту получаемого сырья.

В то же время, по нашему мнению, недостаточно оценен путь применения жидкофазного синтеза $AlON$ из растворимых азотсодержащих соединений. Публикации по использованию такой технологии крайне редки и, как правило, ограничиваются применением этого метода в лабораторной практике. Например, в работе японских исследователей этот метод применен для синтеза оксинитрида алюминия при изучении взаимодействия этого соединения с оксидом европия [9]. Суть метода заключается в получении прекурсора в виде аморфного геля, содержащего атомы алюминия, кислорода и азота в пропорции, исключающей образование – формы Al_2O_3 при его дальнейшем обжиге в азотсодержащей среде. Для этого в исходном водном растворе проводят смешение кислород и азот содержащих соединений в необходимой пропорции. В работе [9] для этой цели использовали недорогие соединения азотнокислого алюминия кристаллогидрата и глицина (аминоуксусная кислота). После проведения реакции в растворе высушенный гель обжигали при температуре 1200° в атмосфере аммиака. Реализация такой технологической схемы позволяет понизить температуру синтеза $AlON$ с 1700° до $1200 - 1300^\circ$.

В своих исследованиях мы провели вариант жидкофазного синтеза оксинитрида алюминия с использованием органических исходных материалов. В качестве источника алюминия использовали этилат алюминия $C_6H_{15}AlO_3$ – поставка ALDRICH 97 %. Источником атомарного азота служила мочевины $(NH_2)_2CO$ – квалификации ЧДА. Для частичного «вскрытия» образующегося в процессе синтеза оксида алюминия использовали сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ ГОСТ 5833-75. Чтобы исключить образование промежуточных низкотемпературных соединений алюминия с гидроксильной группой ($AlOH$, $AlOH$, $Al(OH)_3$), в качестве растворителя применяли этиловый спирт. Синтез проводили по схеме, применяемой в работе [9], которая включает приготовление обезвоженного геля, его термическую деструкцию с последующим азотированием в аммиачной среде. На рис. 1а представлена рентгенограмма оксинитрида алюминия, синтезированного в атмосфере аммиака. На рис. 1б показана рентгенограмма этих же порошков, но подвергнутых дополнительному 3-часовому обжигу в потоке азота при температуре $1600^\circ C$. Обжиг при $1600^\circ C$ полученных образцов оксинитрида алюминия проводили как тестовый.

Такая необходимость возникает, когда нет быстрой возможности достаточно точного определения содержания азота в синтезированном материале. Известно, что особенностью рентгенограммы оксинитрида алюминия является почти полная идентичность ее рефлексов картине, получаемой при съемке гамма оксида алюминия. В то же время известно, что при температуре свыше $1250^\circ C$ – γAl_2O_3 трансформируется в более стабильную форму – $\alpha - Al_2O_3$. Оксинитрид алюминия в азотной атмосфере стабилен от комнатной до температуры $1800^\circ C$. Неизменность рефлексов

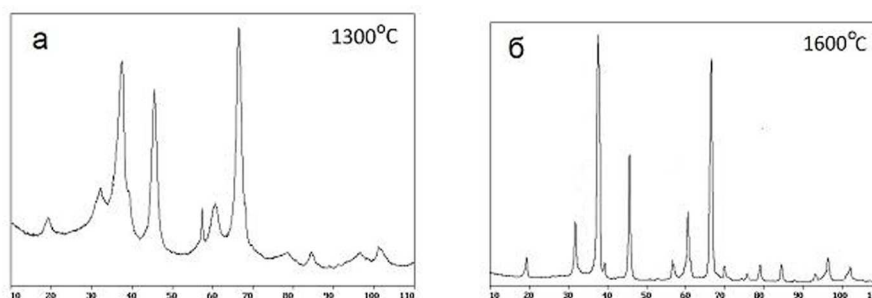


Рис. 1. Рентгенограммы образцов синтезированного оксинитрида алюминия, приготовленного из неорганических исходных: а – после синтеза в токе аммиака; б – после обжига в токе азота при 1600°, 3 часа

на рентгенограмме образцов, показавших фазу с рефlekсами оксинитрида алюминия при 1300 °С и далее обожженных при температуре 1600 °С, заведомо превосходящей температуру трансформации $\gamma - Al_2O_3$ в α -форму, с очевидностью указывает на принадлежность рентгенограммы оксинитриду алюминия.

Разумеется, практическая значимость результатов, полученных на органических исходных материалах, из-за высокой стоимости органических соединений алюминия не столь высока. Поэтому работы по синтезу во втором варианте мы синтезировали оксинитрид алюминия из дешевых неорганических солей по «классической» схеме, предложенной в работе [9]. В качестве исходных компонентов использовали неорганическую соль алюминия – $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и азотсодержащее соединение глицин (аминоуксусная кислота NH_2CH_2COOH). В этом варианте также получили $AlON$ без признаков посторонних соединений в пределах рентгенографической точности (нет посторонних линий на рентгенограммах). Рентгенограмма соединения представлена на рис. 2.

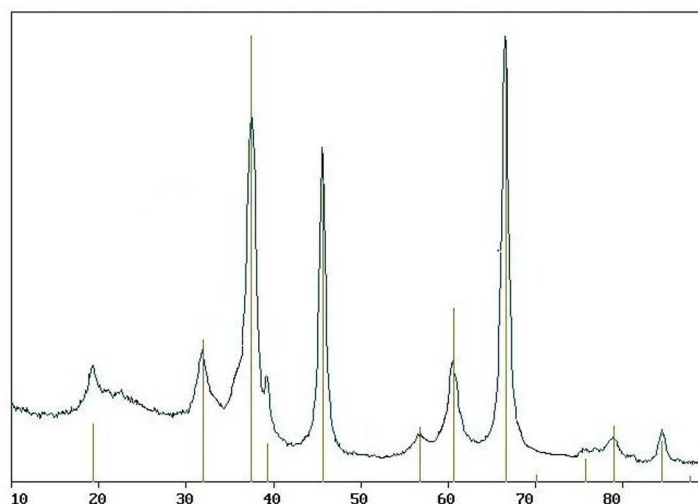


Рис. 2. Рентгенограмма оксинитрида алюминия, синтезированного по «классической» технологии [9]. Наложена штрих-рентгенограмма $Al_{23}O_{27}N_5$

В настоящей публикации приведены материалы по перспективному методу синтеза исходного сырья для производства прозрачной броневого керамики. В противовес классическому карботермальному [6; 7] методу получения прозрачного оксинитрида алюминия, где процесс синтеза совмещен со спеканием (реакционное спекание под давлением), использование отдельно синтезированного сырья расширяет технологические возможности производства. Применение синтезированного порошкового сырья позволяет использовать для получения изделий всю гамму традиционных методов керамической технологии – формование, спекание без применения давления. Это позволяет получать изделия сколь угодно сложной формы, в частности прозрачных тонкостенных оболочек [1], которые применяются в ракетной технике. Разумеется, синтез порошков лишь начальный этап

полномасштабного внедрения прозрачной керамики.

Список литературы

1. Joseph M. Wahl et al. Recent Advances in ALONTM Optical Ceramic, Surmet. URL:http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxynitride#cite_note-r2-3.
2. Yamaguchi G. "Refractive Power of the Lower-Valent Aluminum Ion (Al^{+} or Al^{++}) in the Crystal," Bull. Chem. Soc. Jpn., 1950. 23. P. 89–90.
3. Yamaguchi G. and Yanagida H. "The Reducing Spinel: A New Spinel Formula $AlN - Al_2O_3$ Instead of the Previous One Al_3O_4 ," Bull. Chem. Soc. Jpn., 1959. 32. P. 1264–1265.
4. McCauley J. W. and Corbin N. D. "Phase-Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (AlON)," J. Am. Ceram.Soc., 1979, 62 [9–10]. P. 476–479.
5. McCauley J. W. and Corbin N. D. "High Temperature Reactions and Microstructures in the Aluminum Oxide-Aluminum Nitride System," NATO ASI Series E, Vol. 65 Nitrogen Ceramics. ed., F. L. Riley. ASI. Falmer. UK. 1983. P. 111–118.
6. Yawei L. Nan L. and Runzhang Y. "The Formation and Stability of g-Aluminium Oxynitride Spinel in the Carbothermal Reduction and Reaction Sintering Processes," J. Mater. Sci., 1997. 32 [4]. P. 979–982.
7. Yawei L., Nan L., and Runzhang Y., "Carbothermal Reduction Synthesis of Aluminium Oxynitride Spinel Powders at Low Temperatures," J. Mater. Sci. Lett., 1997, 16 [3]. P. 185–186.
8. Yasumasa Takao, Mutsuo Sando. Al-System Non-Oxide Spherical Powder Synthesis by liquefied Petroleum Gas Firing. J. Am.Ceram.Soc., 2005, 88 [2]. P. 450–452.
9. Shinichi Kikkawa, Naoya Hatta, and Takashi Takedaz. Preparation of Aluminum Oxynitride by Nitridation of a Precursor Derived from Aluminum-Glycine Gel and the Effects of the Presence of Europium. J. Am.Ceram.Soc., 2008. 91 [3]. P. 924–928.

References

1. Joseph M. Wahl et al. Recent Advances in ALONTM Optical Ceramic, Surmet URL:http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxynitride#cite_note-r2-3.
2. Yamaguchi G. "Refractive Power of the Lower-Valent Aluminum Ion (Al^{+} or Al^{++}) in the Crystal," Bull. Chem. Soc. Jpn., 1950, 23. P. 89–90.
3. Yamaguchi G. and Yanagida H. "The Reducing Spinel: A New Spinel Formula $AlN - Al_2O_3$ Instead of the Previous One Al_3O_4 ," Bull. Chem. Soc. Jpn., 1959, 32. P. 1264–1265.
4. McCauley J. W. and Corbin N. D. "Phase-Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (AlON)," J. Am. Ceram.Soc., 1979, 62 [9–10]. P. 476–479.
5. McCauley J. W. and Corbin N. D. "High Temperature Reactions and Microstructures in the Aluminum Oxide-Aluminum Nitride System," NATO ASI Series E, Vol. 65 Nitrogen Ceramics. ed., F. L. Riley. ASI, Falmer, UK, 1983. P. 111–118.
6. Yawei L, Nan L. and Runzhang Y. "The Formation and Stability of g-Aluminium Oxynitride Spinel in the Carbothermal Reduction and Reaction Sintering Processes," J. Mater. Sci., 1997, 32 [4]. P. 979–982.
7. Yawei L., Nan L. and Runzhang Y. "Carbothermal Reduction Synthesis of Aluminium Oxynitride Spinel Powders at Low Temperatures," J. Mater. Sci. Lett., 1997, 16 [3]. P. 185–186.
8. Yasumasa Takao, Mutsuo Sando. Al-System Non-Oxide Spherical Powder Synthesis by liquefied Petroleum Gas Firing. J. Am.Ceram.Soc., 2005. 88 [2]. P. 450–452.

9. Shinichi Kikkawa, Naoya Hatta, and Takashi Takedaz. Preparation of Aluminum Oxynitride by Nitridation of a Precursor Derived from Aluminum–Glycine Gel and the Effects of the Presence of Europium. J. Am.Ceram.Soc., 2008, 91 [3]. P. 924–928.

Статья поступила в редакцию 19.03.2013