

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 661.862+666.651+666.29
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-400-414>

Поступила в редакцию 11.06.2019
Received 11.06.2019

**Т. М. Ульянова¹, Н. П. Крутько¹, П. А. Витязь², А. А. Шевченко³, Л. В. Овсенко¹,
Л. В. Титова¹, Е. А. Кашаед⁴**

¹*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

³*Белорусский государственный аграрно-технический университет, Минск, Беларусь*

⁴*Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, Минск, Беларусь*

**РОЛЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
КОМПОЗИЦИОННОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ**

Аннотация. Исследовано влияние высокодисперсных наноструктурных модификаторов оксидов алюминия – магния, частично стабилизированного диоксида циркония на процессы консолидации композиционной керамики из промышленных порошков корунда, термообработанной при температуре 1600–1700 °С, изменения ее микроструктуры и физико-механических свойств. Установлено, что за счет процессов самодиффузии активных модификаторов происходит распределение их нанозерен по границам микрочастиц порошка корунда, а также заполнение порового пространства, что вызывает скольжение частиц при механических и тепловых нагрузках материала и переводит механизм хрупкого разрушения в псевдопластичный. Введенные наноструктурные модификаторы промотируют процесс образования пластинчатых зон в объеме материала, что также упрочняет его механические свойства. Разработаны составы композиционной керамики с повышенными физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: композиционная керамика, корунд, модификаторы Al₂O₃–MgO, ZrO₂–Y₂O₃

Для цитирования. Роль наноструктурных модификаторов при получении композиционной корундовой керамики / Т. М. Ульянова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 400–414. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-400-414>

**T. M. Ulyanova¹, N. P. Krutko¹, P. A. Vityaz², A. A. Shevchenok³, L. V. Ovseenko¹,
L. V. Titova¹, E. A. Kashaed⁴**

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²*Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

³*Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus*

⁴*State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus*

**ROLE OF NANOSTRUCTURED MODIFIERS
IN COMPOSITE CORUNDUM CERAMICS PREPARATION**

Abstract. Influence of highly disperse nanostructured modifiers of alumina – magnesia, partially stabilized zirconia – on the consolidation processes of composite ceramics of industrial corundum powders annealed at 1600–1700 °С, changes of its microstructure and physico-mechanical properties is investigated. It is established, that due to processes of self-diffusion of active modifiers there is a distribution of their nanograins on the borders of microparticles of corundum powder. In addition, nanostructured modifiers fill a pore space that causes sliding of particles under mechanical and thermal loads of material and transfers the mechanism of fragile destruction to pseudo-plastic. The entered nanostructured modifiers promote the process of lamellar zones formation throughout the material that also strengthens its mechanical properties. The correlation of composite ceramics structure and their physico-mechanical characteristics are developed.

Keywords: composite ceramics, corundum, modifiers of alumina – magnesia, alumina – partially stabilized zirconia

For citation. Ulyanova T. M., Krutko N. P., Vityaz P. A., Shevchenok A. A., Ovseenko L. V., Titova L. V., Kashaed E. A. Role of nanostructured modifiers in composite corundum ceramics preparation. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 400–414 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-400-414>

Введение. Одной из важнейших задач современного материаловедения является повышение механических характеристик керамических материалов. В отличие от металлов, в которых возникающие в процессе эксплуатации напряжения релаксируют вследствие пластической деформации в зоне усталостной трещины, диссипация энергии разрушения в керамике достигается за счет других механизмов, основанных на рациональной организации микроструктуры материалов. Работы в области механики разрушения керамики и композитов, выполненные в различных исследовательских центрах, показали, что упрочнение материалов основано на двух основных приемах: механизме трансформационного упрочнения и армировании металлических и керамических матриц дисперсными частицами и волокнами [1–4].

Одним из самых распространенных компонентов различных строительных, огнеупорных, инструментальных, стеклокерамических материалов является глинозем. Благодаря высоким значениям физико-механических, электрофизических характеристик, химической инертности оксид алюминия и керамика на его основе широко применяются в самых различных областях техники – от высокотемпературных прозрачных окон космических аппаратов, электротехнических изделий, медицинских имплантатов [5, 6] до высокопористых теплоизоляторов, носителей катализаторов, фильтров [7].

В то же время серьезным недостатком корунда является его высокая хрупкость и быстрый рост зерна Al_2O_3 в процессе высокотемпературного обжига, что ухудшает прочностные свойства керамики. С целью повышения пластичности корундовой керамики и торможения процесса роста зерен вводят различные высокодисперсные добавки: нанопорошки оксидов магния или кремния, влияющие на рост его зерен, легкоплавкие добавки для заполнения жидкой фазой межслоевого и порового пространства, а также используют сложную технологию спекания керамики в вакууме или водородной атмосфере [8], применяют импульсные методы прессования или сверхвысокие давления [9]. Однако стремление к уменьшению размеров частиц вызывает их агломерирование, что усложняет равномерное распределение наночастиц в матрице при формовании и спекании порошковых материалов.

В работе исследованы процессы формирования и спекания образцов из промышленного порошка корунда и активных наноструктурных модификаторов. Цель работы – установить влияние синтезированных наноструктурных волокнистых порошков: оксида алюминия с добавкой оксида магния, а также диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, на процесс консолидации композиционных порошков, структуру и свойства спеченной керамики.

Эксперимент. Материалы и методы исследования. В качестве основного исходного компонента использовали промышленный порошок корунда М1 (ТУ 3988-005-00658716-2000), содержащий не менее 50 % частиц до 1 мкм. Его состав включал: $\alpha-Al_2O_3$ – 99,0 %, SiO_2 – 0,54, Na_2O – 0,2 %, насыпная плотность составляла 0,82 г/см³, а удельная поверхность – 1 м²/г.

Первым модифицирующим компонентом был наноструктурный волокнистый порошок оксида алюминия с добавкой оксида магния в соотношении 99,5:0,5 мол.%. Вторым модификатором служил волокнистый наноструктурный порошок частично стабилизированного диоксида циркония, содержащего 3 мол.% Y_2O_3 , он состоял из 80 мас.% тетрагональной фазы диоксида циркония и 20 мас.% его моноклинной фазы. Для получения композиционных порошков смешивали промышленный корунд М1 с первым типом модификаторов в соотношении: 99:1, 95:5, 90:10 и 85:15 мас.% и в следующем соотношении со вторым модификатором: 95:5, 90:10, 85:15 и 80:20 мас.%. Гомогенизацию смеси порошков проводили в планетарной шаровой мельнице с халцедоновыми чашами и корундовыми шарами со скоростью 340 об/мин. Для проведения физико-механических испытаний были приготовлены образцы в виде дисков и цилиндров высотой от 5 до 20 мм, диаметром 10 мм и прямоугольные балки размером 5×5×50 мм. Для лучшего распределения порошковых смесей в пресс-формах материал смачивали 5 %-ным раствором поливинилового спирта и гранулировали. Заготовки формовали методом одноосного статического прессования и отжигали в диапазоне температур 1600–1700 °С по специальному режиму. При формовании из порошковых смесей получались компактные заготовки, а после спекания – плотный керамический материал.

Свойства промышленного корунда и волокнистых порошков: насыпную и пикнометрическую плотности определяли по ГОСТам 27801-93 и 24409-80; удельную поверхность порошков – по

методу БЭТ на установке ASAP 2020 (США) [10]. Определение гранулометрического состава исходных порошков и композиционных смесей проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора Malvern Mastersizer 2000 с автоматическим диспергатором для получения суспензий и эмульсий Hydro 2000S (Великобритания). Кажущуюся плотность, открытую пористость и влагопоглощение отоженных керамических образцов находили методом гидростатического взвешивания по ГОСТу 24409–80. У полученных спеченных керамических образцов исследовали кристаллическую и микроструктуры, измеряли прочность при сжатии и изгибе на универсальной испытательной машине Instron 1195 и Tinius Olsen (Великобритания) при усилии нагружения 50 кГ, со скоростью 1 мм/мин, погрешность измерения составляла 1 %. Микротвердость спеченной керамики определяли с помощью твердомера «Micromet» (Швейцария) при нагрузке 0,5 и 1,0 Н. По данным микротвердости рассчитывали критический коэффициент вязкости разрушения керамических композитов K_{IC} . Микроструктуру и размер наночастиц исследовали с помощью просвечивающего микроскопа JEM-200A (JEOL), а микроструктуру порошков и керамики изучали с помощью электронного сканирующего микроскопа Miра 3LM (фирма TESCAN, Чехия), соединенного с микрорентгеноспектральной установкой («INCA Energy 250» фирмы «Oxford Instruments Analytical», Великобритания). Напряжение на микроскопе при сканировании и выполнении микрорентгеноспектрального анализа составляло 20 кВ, глубина проникновения электронов в поверхность образца – 1 мкм. Образцы для повышения контрастности покрывали атомарным углеродом и тонируют хромом, поворотное устройство столика обеспечивало съемку образца под различными углами (360°). Увеличение сканирующего электронного микроскопа позволяло снимать объекты до 10 нм. Управление и обработку полученных результатов выполняли с помощью специального программного обеспечения. Кристаллическую структуру порошков и керамики изучали с помощью рентгеновских методов на дифрактометрах: ДРОН-3 (Россия) и Advance D8 (Германия) с использованием отфильтрованного излучения CuK α в диапазоне двойных брэгговских углов 2θ : 5–80°. При обработке данных использовали базу рентгенографических порошковых стандартов «JCPDS PDF2» (Version 1.21, May-1999 – USA). Размер кристаллитов оксидов алюминия и циркония определяли по методу ОКР и рассчитывали по формуле Шеррера:

$$L_{hkl} = R (0,94 \lambda / \beta \cos \theta), \quad (1)$$

где L_{hkl} – размер кристаллита, λ – длина волны излучения, β – физическое уширение рефлекса, θ – половина угла, отраженного от плоскости кристалла луча, R – расстояние от образца до приемника отраженного луча [11]. Термохимические процессы превращения соледержащих целлюлозных волокон в наноструктурные оксидные изучали используя термограф NETZSCH STA 409 PC/PG (Германия). Спекание заготовок, спрессованных при давлении 500–700 МПа, проводили в высокотемпературной печи Netzsch (Германия) на воздухе при температуре 1550–1700 °С по заданной программе.

Результаты исследований и их обсуждение. *Синтез модификаторов и их свойства.* Активные наноструктурные модификаторы были синтезированы по темплатной технологии, согласно которой исходная полимерная матрица – полисахарид, представляющий собой гидратированный целлюлозный линейный полимер с боковыми ОН-группами, насыщался водными растворами солей хлоридов алюминия и магния. В процессе пропитки раствор проникал сначала в межфибриллярные каналы и макропоры целлюлозных волокон, затем в аморфные участки полисахарида, и после этого в кристаллические структурные участки целлюлозной макромолекулы. Насыщенный раствором солей полимер сушили и термообработывали при определенных температурах. В процессе термолиза соледержащих нитей происходили сложные процессы: удалялись адсорбированная и кристаллизационная вода полисахарида и содержащиеся в нем соли. Выделяющийся хлористый водород ускорял процесс карбонизации полимера. Окислялись органические вещества, диссоциировали введенные соли металлов, образуя пористые неорганические волокна с высокоразвитой поверхностью, состоящие из наноразмерных зерен оксидов алюминия и магния, соединенных мостиками и перемычками, образующими тончайшую сеть [12]. Поскольку соли вводились в макромолекулу полимера в водных растворах, то распределение



Рис. 1. Исходные гидратцеллюлозные волокна – 1, волокна Al_2O_3 – 2, нанопорошок – 3, порошок, нанесенный на подложку – 4

Fig. 1. Initial hydrated cellulose fibers – 1, Al_2O_3 fibers – 2, nanopowder – 3, nanopowder on the plate – 4

элементов по поверхности и объему волокон было гомогенным. Полученные оксидные волокна обладали высокой пористостью (85–90 %), развитой удельной поверхностью (120–200 м²/г), высокой реакционной активностью, при растирании или механическом измельчении они легко превращались в тонкий порошок, обладающий наноструктурой (рис. 1). Его состав соответствовал 99,5 мол.% оксида алюминия и 0,5 мол.% оксида магния. При температуре термообработки соледержащих волокон ниже 600 °С продукт оксида алюминия был рентгеноаморфным. С повышением температуры до 700–750 °С он кристаллизовался в низкотемпературной γ -фазе, которая трансформировалась в θ -фазу при 900 °С, после термообработки при 1100 °С оксид алюминия кристаллизовался в α -фазе. Волокнистые порошки белого цвета представляли собой микрочастицы иглообразной формы длиной 0,5–1 мкм, которые в свою очередь состояли из округлых нанозерен γ -, θ - или α -фаз, слабосвязанных друг с другом шейками в местах контактов частиц и тонкой прослойки алюмомагниевого шпинели между зернами. Размеры нанозерен γ -фазы составляли 2–5 нм, θ -фазы – 8–10, а α -фазы Al_2O_3 – 35–40 нм. С повышением температуры отжига микро- и нанопоры зарастали, удельная поверхность уменьшалась, размер кристаллитов увеличивался, волокнистый материал спекался и становился более жестким и прочным. В связи с высокой степенью агломерации частиц γ -фазы Al_2O_3 были выбраны средние температуры термообработки волокнистых дисперсий (900 и 1100 °С), когда удельная поверхность их была достаточно развитой (40–140 м²/г), а размер кристаллитов не превышал 40–50 нм. Синтезированные порошки оксида алюминия θ - и α -форм использовались в качестве активной добавки к промышленному микронному порошку корунда М1.

Синтез второго модификатора $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ выполняли аналогичным образом, пропитывающие водные растворы содержали хлориды циркония и иттрия в соответствующих пропорциях, высушенный соледержащий материал термообработывали в диапазоне температур 400–1100 °С. Как и в случае модификатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, использовали нанопорошки, синтезированные при 900 и 1100 °С. Свойства наноструктурных порошков модификаторов 1 и 2 представлены в табл. 1, а микроструктура – на рис. 2. С повышением температуры термообработки нанопорошков размер кристаллитов увеличивался за счет агломерирования и спекания наночастиц оксидов.

Наноструктурные добавки выполняли различные функции: модификаторы, отожженные при 900 °С, лучше распределялись по поверхности крупных частиц корунда и заполняли щели между ними, обеспечивая скольжение крупных частиц и их уплотнение при формовании заготовок. Модификаторы, отожженные при 1100 °С, образовывали с крупными частицами корунда упругий каркас при формовании заготовок и их спекании. Влияние нанопорошков сказывалось уже на стадии совместного помола в планетарной шаровой мельнице. Оценка размера частиц исходного и модифицированного порошка корунда показала, что активные добавки повышали степень измельчения промышленного порошка и увеличивали его удельную поверхность (табл. 1, 2, рис. 3).

Т а б л и ц а 1. Свойства волокнистых наноструктурных модификаторов $ZrO_2-Y_2O_3$ и Al_2O_3-MgO
 Table 1. Physico-chemical characteristics of fibrous nanostructured modifiers $ZrO_2-Y_2O_3$ and Al_2O_3-MgO

| Модификатор | Температура обжига, °С | Насыпная плотность, г/см ³ | Пикнометрическая плотность, г/см ³ | Удельная поверхность, м ² /г | Размер частиц модификаторов, нм |
|----------------------|------------------------|---------------------------------------|---|---|---------------------------------|
| $ZrO_2-Y_2O_3$ | 900 | 0,61 | 5,76 | 46 | 20 ZrO_2T 30 ZrO_2M |
| $ZrO_2-Y_2O_3$ | 1100 | 0,71 | 5,79 | 15 | 40 ZrO_2T 50 ZrO_2M |
| $\theta-Al_2O_3-MgO$ | 900 | 0,48 | 3,23 | 98 | 7,5 |
| $\alpha-Al_2O_3-MgO$ | 1100 | 0,54 | 3,75 | 20 | 30,0 |

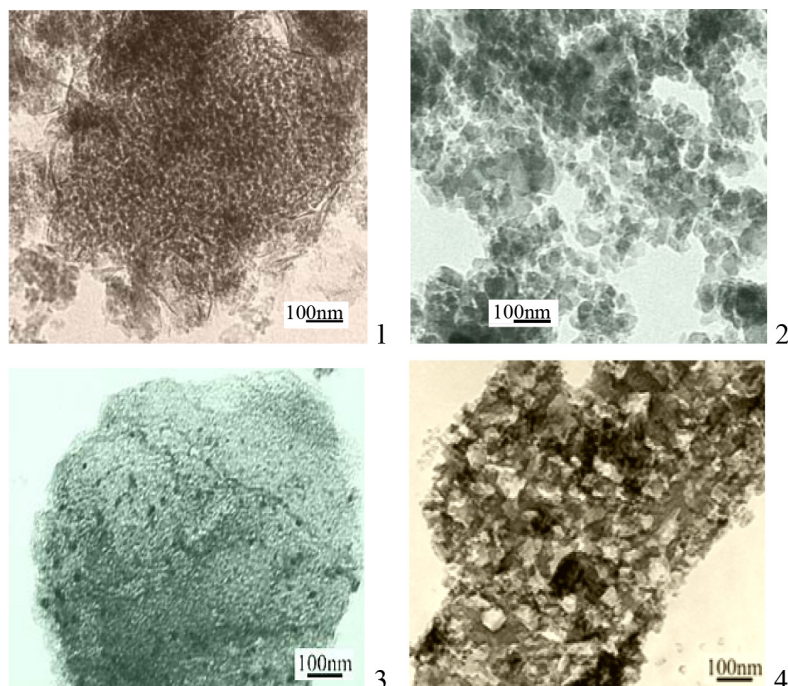


Рис. 2 Микроструктура нанопорошков: $Al_2O_3-MgO-900$ – 1, $Al_2O_3-MgO-1100$ – 2, $ZrO_2-Y_2O_3-900$ – 3, $ZrO_2-Y_2O_3-1100$ – 4 (ТЕМ × 70000)

Fig. 2 Microstructure of nanopowders: $Al_2O_3-MgO-900$ – 1, $Al_2O_3-MgO-1100$ – 2, $ZrO_2-Y_2O_3-900$ – 3, $ZrO_2-Y_2O_3-1100$ – 4 (TEM × 70000)

Т а б л и ц а 2. Удельная поверхность корундовых порошков с добавкой модификатора Al_2O_3-MgO после их размол в планетарной мельнице (30 мин)

Table 2. The specific surface of corundum powders with Al_2O_3-MgO modifier additive after grinding in a planetary mill (30 min)

| Номер образца | Состав | Удельная поверхность, м ² /г |
|---------------|--|---|
| 1 | Промышленный порошок корунда М1, предварительный размол в планетарной мельнице 2 ч | 6,3 |
| 1а | Размолотый порошок Al_2O_3 – М1, дополнительный размол 30 мин | 6,5 |
| 2 | Порошок М1+1 % $Al_2O_3-MgO-900$ | 8,1 |
| 3 | Порошок М1+5 % $Al_2O_3-MgO-900$ | 12,0 |
| 4 | Порошок М1+10 % $Al_2O_3-MgO-900$ | 12,8 |
| 5 | Порошок М1+15 % $Al_2O_3-MgO-900$ | 16,7 |
| 6 | Порошок М1+1 % $Al_2O_3-MgO-1100$ | 6,7 |
| 7 | Порошок М1+5 % $Al_2O_3-MgO-1100$ | 6,9 |
| 8 | Порошок М1+10 % $Al_2O_3-MgO-1100$ | 7,3 |
| 9 | Порошок М1+15 % $Al_2O_3-MgO-1100$ | 9,0 |

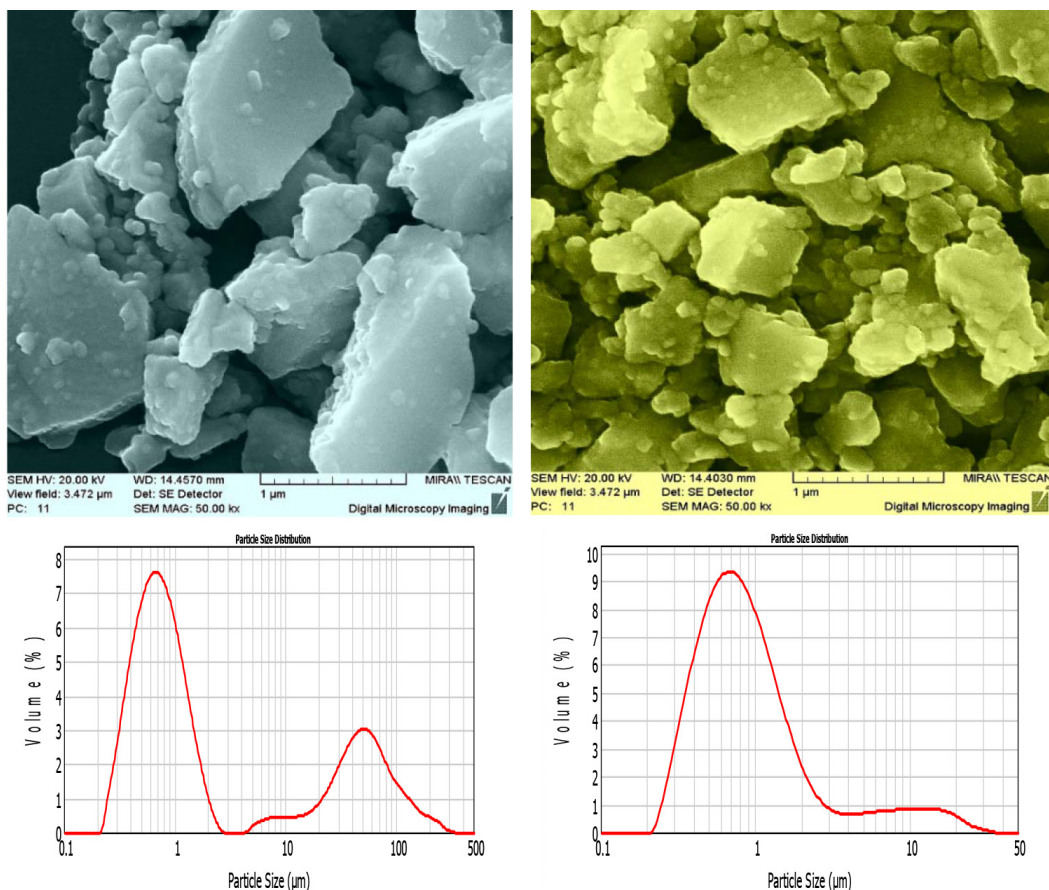


Рис. 3. Микроструктура размолотых порошков корунда: 1 – промышленного М1, 2 – с добавкой 5 мас.% модификатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-900}$ и распределение размеров частиц молотых порошков: 3 – промышленного М1 и 4 – М1 с модификатором $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-900}$

Fig. 3. Microstructure of the ground corundum powders: 1 – industrial M1, 2 – with addition of 5 wt.% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-900}$ modifier and particles size distribution of ground powders: 3 – industrial M1 and 4 – M1 with the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-900}$ modifier

Следует отметить, что порошки частично стабилизированного диоксида циркония состояли из двух кристаллических фаз: тетрагональной и моноклинной в соотношении 80 : 20 %, размеры частиц указаны в табл. 1. С ростом температуры отжига порошков до 1600 °С соотношение изменялось до 96 : 4 %, процесс сопровождался ростом кристаллитов и резким уменьшением адсорбционных и адгезионных свойств модифицирующих порошков. Одновременно повышалась жесткость и прочность рекристаллизованных частиц порошков диоксида циркония и оксида алюминия.

Система: микропорошок корунда с модификатором $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Рассмотрим систему микропорошок корунда и наноструктурные модификаторы с различной кристаллической структурой: полученные при температуре 900 °С порошки обладали моноклинной структурой (θ -фаза $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) и при 1100 °С имели тригональную структуру (α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$).

В процессе сушки и отжига образцов на отдельных стадиях их регулярно взвешивали и измеряли, временное связующее удалялось в процессе отжига в области 450–550 °С. Усадка заготовок после отжига при 1100 °С была незначительной (не более 1–1,5 %), а выше 1700 °С она составляла 15,2 % по диаметру и 14,8 % по высоте. При введении модификатора θ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ усадка керамических образцов несколько увеличилась от 15,5 до 17,1 % по диаметру и от 15,0 до 15,7 % по высоте. В случае использования в качестве модификатора α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ усадка образцов по высоте и диаметру была как у промышленного порошка корунда.

При помоле порошков и формовании заготовок кристаллическая структура исходного материала Al_2O_3 (М1) сохранялась, но после спекания при температурах 1600–1700 °С на дифракто-

граммах образцов, содержащих наноструктурные модификаторы более 5 мас.%, наблюдалась инверсия интегральных интенсивностей рефлексов кристаллической решетки корунда в области дальних брэгговских углов ($2\theta - 66,45$ и $68,14^\circ$), что, по-видимому, обусловлено текстурированием керамического материала или образованием направленных микроструктур в керамике. Электронно-микроскопическое исследование сколов отожженных образцов подтвердило это предположение. Микроструктура керамики, полученной из промышленного порошка, представляла собой спаянные по границам крупные частицы пластинчато-осколочной формы с крупными порами. Образцы керамики с модификаторами: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, отожженные при 1600 и 1700 °С, характеризовались образованием в материале однонаправленных «колоний» правильных пластин – кристаллов оксида алюминия. Активные наночастицы промотировали в керамическом материале процесс рекристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и создавали элементы, упрочняющие материал (рис. 4). Кроме того, активные высокодисперсные модификаторы заполняли свободное

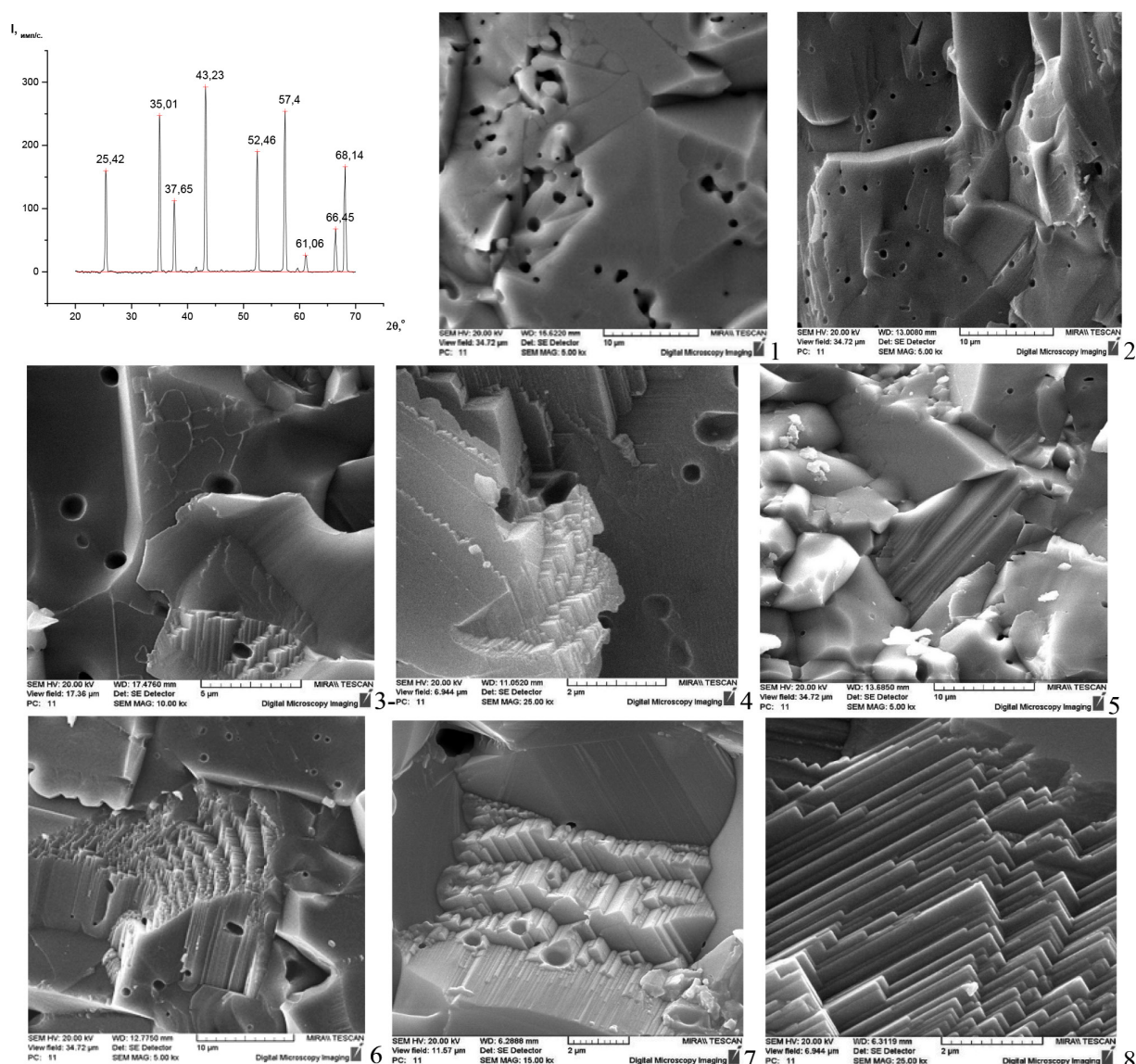


Рис. 4 Рентгенограмма модифицированной корундовой керамики и микроструктура образцов керамики из промышленного порошка M1 1 и 2, а также с добавками модификаторов: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – 3 и 4, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – 5 и 6, спеченных при 1600 °С – 1, 3, 5, 7 и при 1700 °С – 2, 4, 6, 8

Fig. 4. Diffractograms of the modified corundum ceramics and microstructure of ceramics samples of industrial powder M1 1 and 2 and also with addition of modifiers: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – 3 and 4, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – 5 and 6, annealed at 1600 °С – 1, 3, 5, 7 and at 1700 °С – 2, 4, 6, 8

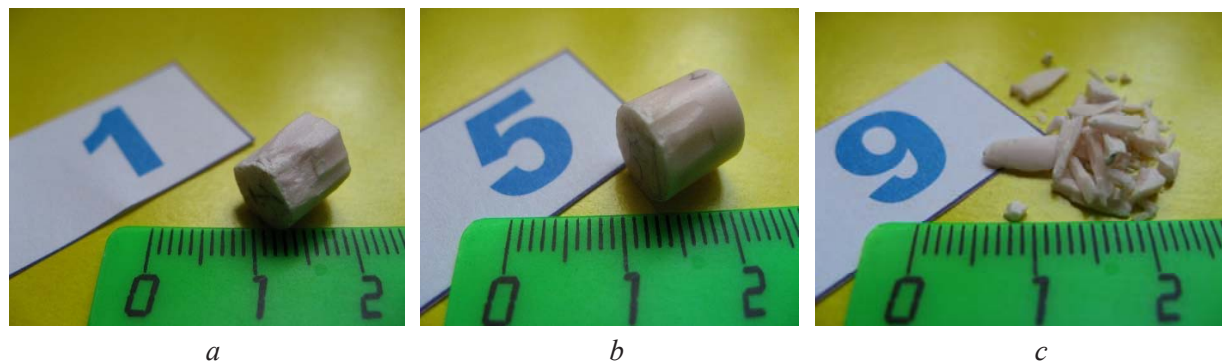


Рис. 5. Разрушение спеченных керамических образцов при сжатии: *a* – из промышленного порошка корунда с добавкой 1 % модификатора $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, *b* – с добавкой 15 % модификатора $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, *c* – полное разрушение контрольного образца корунда

Fig. 5. Destruction of ceramic samples at compression: *a* – industrial corundum powder with the addition of 1 % $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modifier, *b* – with the addition of 15 % $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ modifier, *c* – complete destruction of the control corundum sample

поровое пространство в матрице корунда. Следует отметить, что увеличение содержания модификатора и повышение температуры спекания до 1700 °С носило однонаправленный характер и вызывало активное формирование зон кристаллизации в объеме заготовки. На рис. 4 представлены микрофотографии изломов образцов, полученных при отжиге из исходного порошка корунда и с добавками модификаторов, которые изменяли микроструктуру образцов корундовой керамики. На микрофотографиях 7 и 8 (рис. 4) показано образование пластин $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зонах кристаллизации модифицированной корундовой керамики, отожженной при 1600 и 1700 °С.

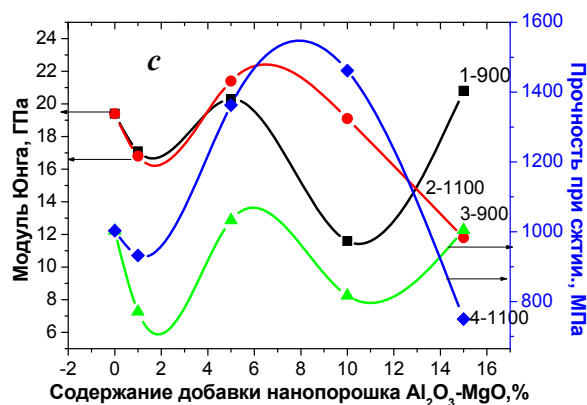
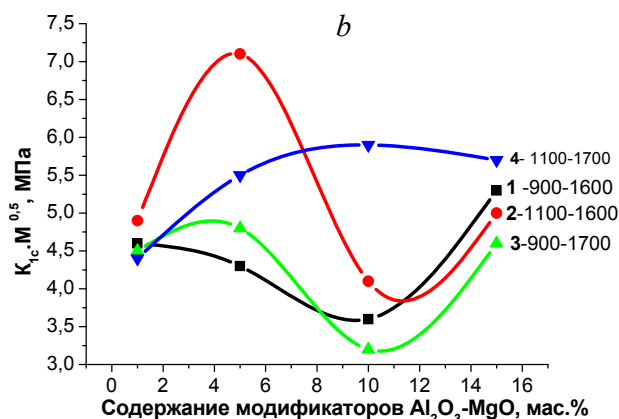
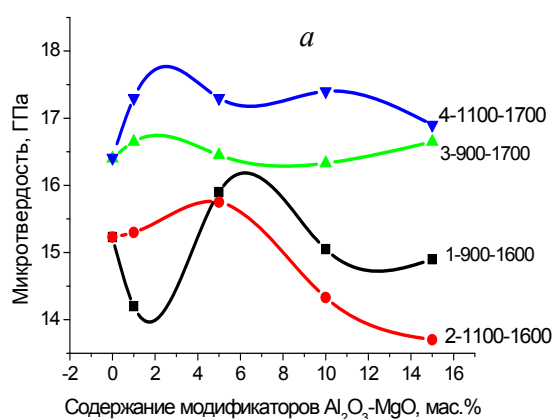
Формирование новой микроструктуры керамики обусловило изменение ее физико-механических свойств, которые представлены в табл. 2. Причем влияние модификаторов было различным: с увеличением содержания модификатора $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ прочностные характеристики образцов при изгибе имели параболическую зависимость, а при добавке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ – прямо пропорциональную. Во время испытания при сжатии образцов из модифицированных и промышленных порошков их поведение также заметно отличалось. При сжатии модифицированных образцов от них откалывались только узкие пластинки, а сам образец сохранял свою форму, тогда как контрольный образец был разрушен полностью (рис. 5).

Введение в промышленный порошок наноструктурного модификатора $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ с температурой отжига 1100 °С повышало не только прочность спеченного материала, но и его пластические свойства. Сопротивление деформации керамики возрастало от 7 % у промышленного образца (M1) и до 19 % у модифицированного (M1+10 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$). Эта закономерность сохранялась при введении активного наполнителя в количестве 5–10 мас.%, повышение его содержания до 15 мас.% частично снижало прочность при сжатии, но увеличивало прочностные показатели при изгибе. Физико-механические свойства керамики из промышленного корунда M1 и композиционных порошков с наноструктурными модификаторами представлены в табл. 3. На рис. 6 показаны зависимости физико-механических свойств спеченных образцов от содержания в керамике модификаторов θ - и α -фазы. Следует отметить, что их влияние носит сложный характер. Так, добавки модификатора в количестве 5 мас.% положительно влияют на трещиностойкость материала (рис. 6, *a*), увеличение ее содержания до 10 мас.% вызывает рост хрупкости керамики, тогда как увеличение добавки модификаторов до 15 мас.% вновь повышают коэффициент вязкости разрушения корундовой керамики. Причем если финишная температура термообработки образцов составляет 1700 °С, то введение наномодификатора $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ дает положительный результат. Подобный ход кривых наблюдается и на рис. 6, *b*, когда 5 %-ная добавка модификатора повышает модуль и прочность при сжатии керамики, а 10 %-ная оказывает положительное действие в случае использования модификатора со структурой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и температурой отжига 1700 °С.

Таблица 3. Физико-механические свойства корундовой керамики с модификаторами θ - и α - Al_2O_3 -MgO, температура отжига цилиндров – 1700 °С – 1,2 ч; балок – 1600 °С – 2 чTable 3. Physico-mechanical properties of corundum ceramics with modifiers θ - and α - Al_2O_3 -MgO, temperature of annealing of cylinders – 1700 °C of – 1.2 h; beams – 1600 °C – 2 h

| Состав | Кажущаяся плотность цилиндра, ρ , г/см ³ | Открытая пористость, П, % | Влагопоглощение, W, % | Микротвердость, Нв, МПа | Прочность при сжатии цилиндра, $\sigma_{сж}$, МПа | Кажущаяся плотность балки, ρ , г/см ³ | Прочность при изгибе балки, $\sigma_{изг}$, МПа |
|--|--|---------------------------|-----------------------|-------------------------|--|---|--|
| M1 | 3,76 | 0,2 | 0,04 | 1,61 | 1003 | 4,00 | 169,3 |
| M1+1 % θ - Al_2O_3 | 3,82 | 0,1 | 0,04 | 1,60 | 991 | 3,75 | 193,1 |
| M1+5 % θ - Al_2O_3 | 3,85 | 0,2 | 0,09 | 1,62 | 1033 | 3,79 | 216,1 |
| M1+10 % θ - Al_2O_3 | 3,81 | 0,3 | 0,07 | 1,58 | 997 | 3,85 | 210,7 |
| M1+15 % θ - Al_2O_3 | 3,83 | 0,3 | 0,06 | 1,59 | 1005 | 3,85 | 203,5 |
| M1+1 % α - Al_2O_3 | 3,87 | 0,2 | 0,05 | 1,71 | 999 | 3,78 | 176,4 |
| M1+5 % α - Al_2O_3 | 3,89 | 0,2 | 0,03 | 1,68 | 1363 | 3,86 | 211,8 |
| M1+10 % α - Al_2O_3 | 3,95 | 0,1 | 0,02 | 1,67 | 1462 | 3,88 | 219,6 |
| M1+15 % α - Al_2O_3 | 3,85 | 0,2 | 0,06 | 1,66 | 1350 | 3,99 | 248,3 |

Максимальная добавка 15 % модификаторов повышает прочностные характеристики корундовой керамики, если используется более активный, но менее прочный модификатор со структурой θ -фазы, а конечная температура отжига заготовки не превышает 1600 °С. Это свидетельствует о различных механизмах упрочнения модификаторами корундовой матрицы. Исследование процесса сопротивления керамических образцов при возрастающем усилии деформации при комнатной температуре показало, что введение наноструктурных модификаторов в промышленный порошок корунда при определенном содержании повышало пластичность и прочность спеченного керамического материала. Этот факт подтверждается деформационными кривыми, полученными

Рис. 6. Зависимости микротвердости (а), коэффициента сопротивления вязкому разрушению (б); модуля Юнга и прочности при сжатии (с) корундовой керамики, отожженной при 1600 °С – 1 и 2, 1700 °С – 3 и 4 от содержания модификаторов: 1 и 3 – θ - Al_2O_3 -MgO и 2 и 4 – α - Al_2O_3 -MgOFig. 6. Dependences of microhardness (a), fracture strength (b); Young's module and compression strength (c) of the corundum ceramics annealed at 1600 °C – 1 and 2, 1700 °C – 3 and 4 versus the modifiers content: 1 and 3 – θ - Al_2O_3 -MgO and 2 and 4 – α - Al_2O_3 -MgO

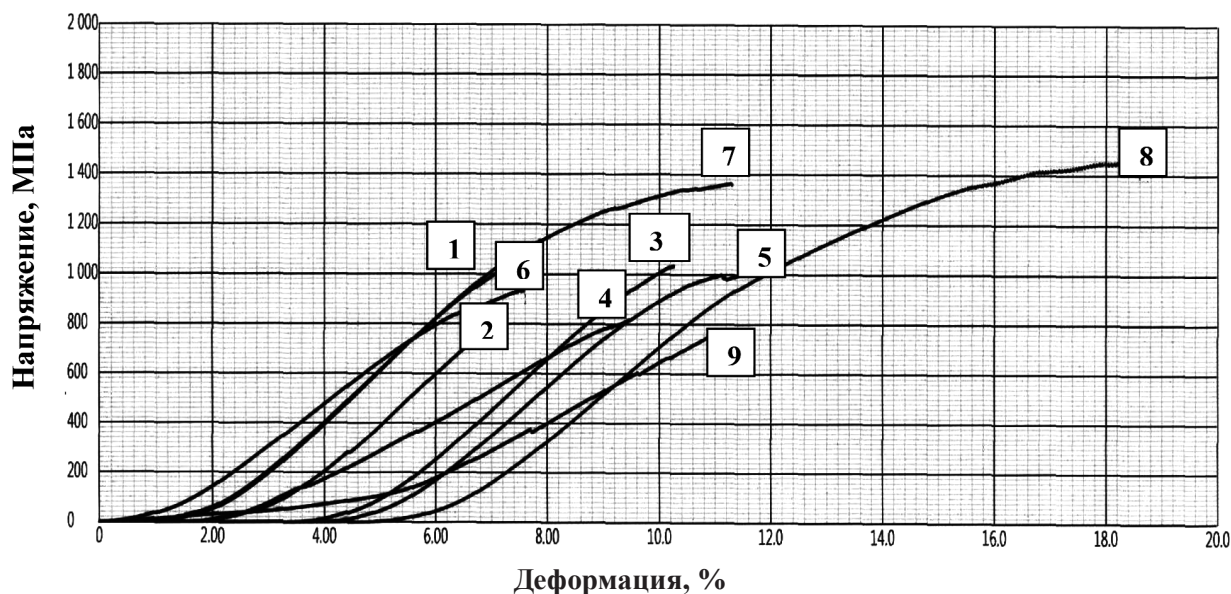


Рис. 7. Деформационные кривые при сжатии образцов керамики из промышленного порошка корунда с наноструктурными модификаторами: 1 – без наполнения и с добавкой модификаторов (мас.%) θ - Al_2O_3 - MgO : 1 – 2; 5 – 3; 10 – 4; 15 – 5 и α - Al_2O_3 - MgO : 1 – 6; 5 – 7; 10 – 8; 15 – 9 [13]

Fig. 7. Deformation curves at compression of ceramics samples of industrial corundum powder with nanostructured modifiers: 1 – without filling and with additives: the modifier (wt.%) θ - Al_2O_3 - MgO : 1 – 2; 5 – 3; 10 – 4; 15 – 5 and with modifier α - Al_2O_3 - MgO : 1 – 6; 5 – 7; 10 – 8; 15 – 9 [13]

при нагружении образцов (рис. 7). Так, добавка 1 % модификаторов не оказывала практически никакого влияния, однако при введении модификатора θ - Al_2O_3 - MgO в количестве 5 и 15 мас.% пластичность возрастала. Наиболее эффективной оказалась добавка модификатора α - Al_2O_3 - MgO в количестве 5 и 10 мас.%, она повышала сопротивление материала в 1,5–3 раза. В целом с увеличением содержания активных наполнителей коэффициент сопротивления деформации возрастал (рис. 7, кривые 5, 7, 8). Однако добавка α - Al_2O_3 - MgO волокнистых порошков выше 12–15 мас.% повышала пористость материала, что вызывало понижение его прочности при сжатии.

Таким образом, высокоактивные наноструктурные добавки выполняют в композиционной керамике роль модификаторов микроструктуры материала: мелкокристаллического заполнителя пустот и пор между крупными кристаллами корунда и активатора направленной кристаллизации в его объеме, что в целом повышает физико-механические свойства керамики. При разработке конкретной технологической схемы производства плотной керамики необходимо учитывать полученные зависимости «состав–температура–структура–свойство», чтобы целенаправленно формировать структуру корундовой керамики и придавать материалу нужные эксплуатационные характеристики.

Система: корундовая керамика с модификаторами частично стабилизированного диоксида циркония. В качестве матричного материала, как и ранее, были использованы микронные промышленные порошки оксида алюминия М1, а в качестве модифицирующей добавки – синтезированные по темплатной технологии при температуре 900 и 1100 °С наноструктурные волокнистые порошки частично стабилизированного диоксида циркония (ZrO_2 – 5 % Y_2O_3). Смешивание и измельчение промышленных порошков и наноструктурных модификаторов проводили в планетарной шаровой мельнице САНД с корундовыми шарами в спиртовой среде с соотношением порошка и шаров 1:3. Образцы отжигали на воздухе при температуре 1600–1700 °С. В процессе консолидации керамики изучали влияние условия формования образцов и температуры термообработки на изменение кристаллической, микроструктуры и физико-механических свойств керамики.

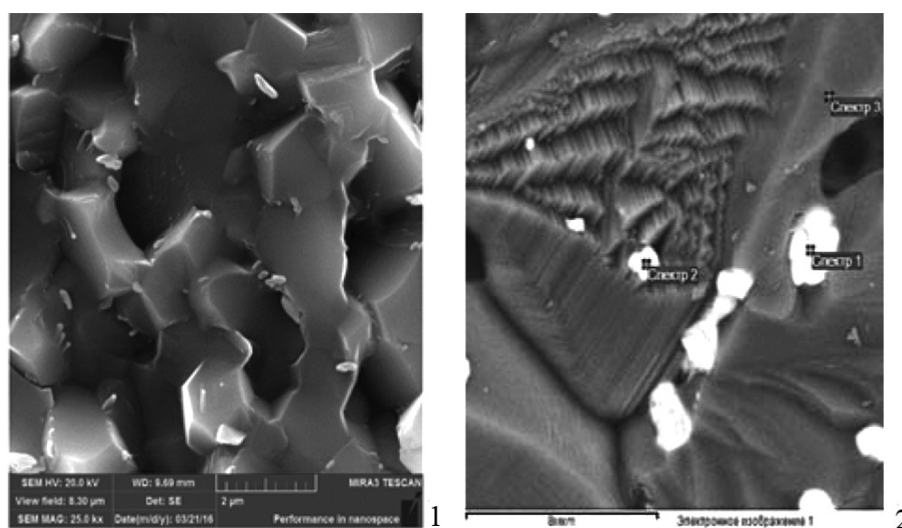
Важным фактором при организации микроструктуры керамического материала в процессе консолидации было распределение частиц модификатора и их диффузия в объеме композиционного

материала. Как показали электронно-микроскопические исследования и микрорентгеноспектральный анализ, частицы ЧСЦ располагались в порах, трещинах и по границам зерен корунда. На рис. 8 и 9 представлены микроструктуры контрольных и модифицированных образцов керамики, а также результаты микрорентгеноспектрального анализа, подтверждающие пограничное распределение модификаторов.

Рентгенофазовые исследования образцов модифицированной керамики показали, что кристаллическая структура в процессе отжига также претерпевала изменения, соотношение тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония резко возрастало при повышении температуры термообработки.

Так, у образцов корунда с наноструктурными добавками 15 мас.% ЧСЦ-900 и ЧСЦ-1100, повышение температуры спекания от 1600 до 1700 °С приводило к резкому возрастанию содержания тетрагональной фазы диоксида циркония от 35,6 до 73 мас.% в первом случае и от 23,6 до 93 мас.% – во втором. Поскольку тетрагональная фаза ZrO_2 при охлаждении не изменяет объема кристаллической решетки и материал не испытывает напряжений или деформаций, то увеличение ее содержания в керамике повышает трещиностойкость композиционного материала.

Как и в случае использования модификатора Al_2O_3-MgO , при введении наноструктурной добавки ЧСЦ в порошок промышленного корунда, при нагревании заготовок до 1500–1600 °С наблюдалось явление рекристаллизации оксида алюминия в виде правильно организованных пластинчатых блоков (рис. 8 и 9). Введение модификаторов ЧСЦ-900 и ЧСЦ-1100 формировало новую микроструктуру материала и изменяло его физико-механические свойства. Однако влияние модификаторов было неоднозначным, поскольку характеристики «пластичность–прочность», «твердость–хрупкость», как правило, имеют противоположную тенденцию. В табл. 4 представлены физико-механические свойства керамики из промышленного и модифицированного корундового порошка.



| Спектр | Al, % | Y, % | Zr, % | O, % |
|----------|-------|------|-------|-----------|
| Спектр 1 | 3,88 | 2,61 | 66,15 | Остальное |
| Спектр 2 | 14,44 | 0,65 | 53,23 | Остальное |
| Спектр 3 | 52,27 | 0,42 | 0,53 | Остальное |

Рис. 8. Микроструктура керамики из промышленного порошка корунда – 1 и модифицированного ЧСЦ-900 (1600 °С) – 2; результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения частиц модификатора в корундовой керамике (таблица)

Fig. 8. A ceramics microstructure of industrial corundum powder – 1 and the modified PSZ – 900 (1600 °С) – 2, the results of the micro-X-ray spectral analysis of modifier particles distribution in corundum ceramics (table)

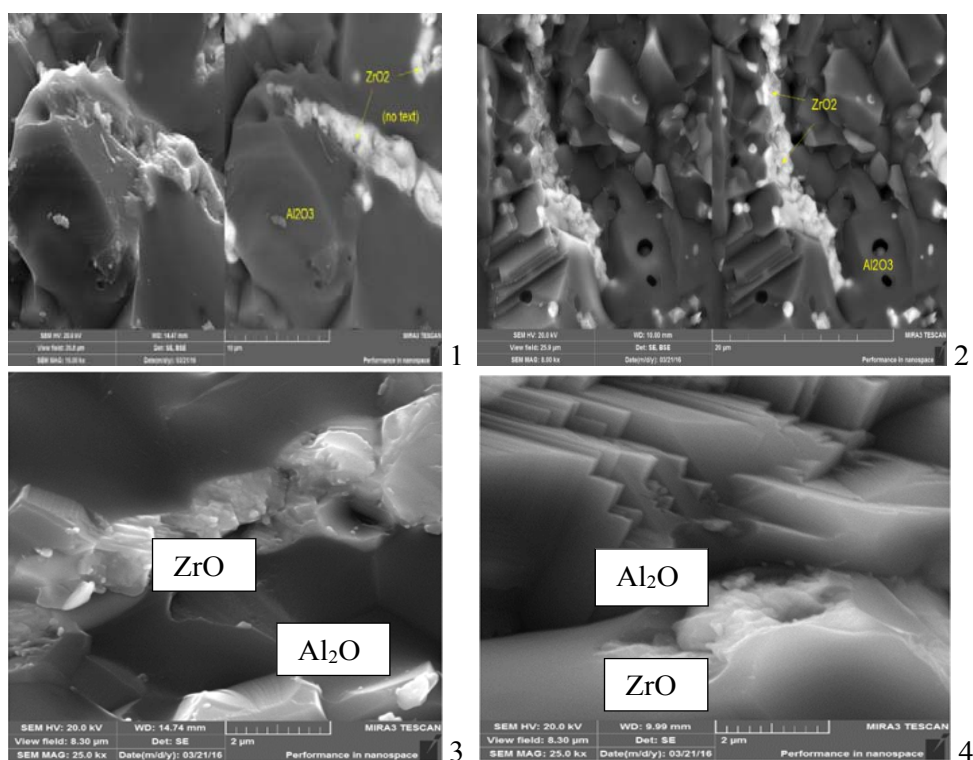


Рис. 9. Микроструктура корундовой керамики, модифицированной: 5 мас.% ЧСЦ-900 (1600 °С) – 1; 15 мас.% ЧСЦ-1100 (1700 °С) – 2 и микроструктура модификаторов ЧСЦ-900 – 3 и ЧСЦ-1100 – 4 по границам крупных частиц (пластин) оксида алюминия

Fig. 9. A microstructure of the corundum ceramics modified with 5 wt.% of PSZ-900 (1600 °C) – 1; 15 wt.% PSZ-1100 (1700 °C) – 2 and a microstructure of PSZ-900 modifier – 3 and PSZ-1100 modifier – 4 located on borders of the large alumina particles (plates)

Т а б л и ц а 4. Физико-механические свойства корундовой керамики, модифицированной наноструктурным частично стабилизированным диоксидом циркония (ЧСЦ)

Table 4. Physico-mechanical properties of the corundum ceramics modified with the nanostructured partially stabilized zirconia (PSZ)

| Состав образцов, мас.% | Характеристики образцов керамики, отожженных при температуре | | | | | | | |
|------------------------|--|--------------------------------------|--|---------------------------------------|------------------------------|---|------------------|------------------------------|
| | 1600 °С | | | 1700 °С | | | | |
| | плотность дисков, ρ, г/см ³ | микротвердость, Н _V , ГПа | трещиностойкость, К _{IC} , МПа·м ^{0,5} | плотность балок, ρ, г/см ³ | прочность при изгибе, σ, МПа | плотность цилиндров, ρ, г/см ³ | модуль Юнга, ГПа | прочность при сжатии, σ, МПа |
| М1 исх. | 3,85 | 14,43 | 3,9 | 3,43 | 149 | 3,74 | 17,0 | 420 |
| М1 мол. | 3,95 | 15,27 | 4,5 | 3,59 | 186 | 3,78 | 23,1 | 567 |
| 95 М1+5 ЧСЦ-900 | 4,0 | 15,05 | 5,5 | 3,70 | 407 | 3,90 | 25,0 | 864 |
| 90 М1+10 ЧСЦ-900 | 4,12 | 14,74 | 6,3 | 3,66 | 405 | 3,84 | 23,8 | 590 |
| 85 М1+15 ЧСЦ-900 | 4,13 | 15,36 | 6,4 | 3,83 | 620 | 3,91 | 22,8 | 657 |
| 80 М1+20 ЧСЦ-900 | 4,15 | 14,73 | 5,8 | 3,86 | 380 | 3,95 | 16,8 | 413 |
| 95 М1+5 ЧСЦ-1100 | 4,03 | 14,47 | 4,6 | 3,64 | 460 | 3,83 | 20,4 | 642 |
| 90 М1+10 ЧСЦ-1100 | 4,07 | 14,85 | 4,8 | 3,74 | 305 | 3,85 | 18,0 | 547 |
| 85 М1+15 ЧСЦ-1100 | 4,09 | 14,97 | 5,5 | 3,73 | 406 | 3,89 | 26,1 | 931 |
| 80 М1+20 ЧСЦ-1100 | 4,15 | 15,06 | 5,7 | 3,83 | 240 | 3,96 | 20,5 | 632 |

Плотность композиционной керамики с увеличением содержания модификаторов ЧСЦ плавно возрастает, поскольку пикнометрическая плотность порошков модификатора выше, чем у корунда: 6 и 4 г/см³ соответственно. Микротвердость и трещиностойкость изменяются по прямой зависимости у керамики с ЧСЦ-1100, в случае модификатора ЧСЦ-900 микротвердость изменяется по параболическому закону, а трещиностойкость имеет минимум при содержании

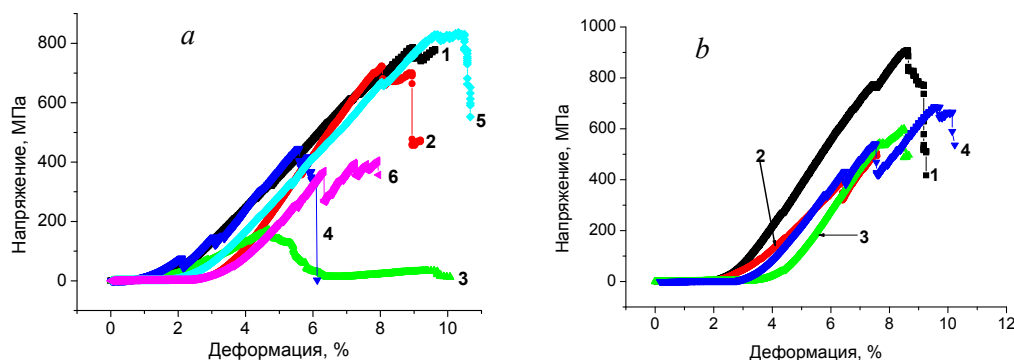


Рис. 10. Деформационные зависимости разрушения промышленной и модифицированной корундовой керамики при сжатии 1600 °С – *a*: M1-1 и с добавками: 5 мас.% ЧСЦ-900 – 2, 15 ЧСЦ-900 – 3, 20 ЧСЦ-900 – 4, 15 ЧСЦ-1100 – 5, 20 ЧСЦ-1100 – 6; (1700 °С) – *b* с добавками: 5 мас.%: ЧСЦ-900 – 1, 20 ЧСЦ-900 – 2, 5 ЧСЦ-1100 – 3, 15 ЧСЦ-1100 – 4

Fig. 10. Deformation dependences of destruction of the industrial and modified corundum ceramics at compression 1600 °С – *a*: M1-1 and with additives: 5 wt.% PSZ-900 – 2, 15 PSZ-900 – 3, 20 PSZ-900 – 4, 15 PSZ-1100 – 5, 20 PSZ-1100 – 6; (1700 °С) – *b* with additives: 5 wt.% PSZ-900 – 1, 20 PSZ-900 – 2, 5 PSZ – 1100 – 3, 15 PSZ-1100 – 4

10 мас.%. Эта закономерность повторяется и у других физико-механических характеристик. Так, значения прочности при изгибе и сжатии, а также модуль Юнга понижаются в области 10 мас.% содержания модификаторов, но имеют оптимальные значения при содержании 5 и 15 мас.%. Введение 20 мас.% модификатора несколько понижает прочностные характеристики корундовой керамики, поскольку возрастает пористость композиционного материала. В целом эксплуатационные характеристики модифицированных образцов керамики возросли в 1,5–2 раза.

Введенные модификаторы ЧСЦ изменяли микроструктуру композитов, повышая не только их прочностные характеристики, но и пластичность материала. На рис. 10 представлены зависимости коэффициента сопротивления материала деформации образцов композитов, отожженных при 1600 °С. Наночастицы частично стабилизированного диоксида циркония не механически заполняли поровое пространство, но создавали на поверхности крупных частиц корунда промежуточную прослойку, которая при давлении на материал способствовала скольжению частиц друг относительно друга, тем самым повышался коэффициент вязкого разрушения K_{1c} , в результате сопротивление разрушающим нагрузкам на керамические образцы возрастало.

Выводы. Синтезированные наноструктурные волокнистые дисперсии – модификаторы в процессе консолидации керамики взаимодействуют с поверхностью частиц промышленного порошка корунда, диффундируют и располагаются в пограничных зонах микронных частиц оксида алюминия и создают особую упрочняющую микроструктуру в объеме материала, что повышает прочностные характеристики композиционной корундовой керамики.

Максимальный предел прочности при сжатии соответственно 1229 и 1135 МПа получен при содержании 15 мас.% модификаторов ЧСЦ (900 °С) и ЧСЦ (1100 °С), что в 4–5 раз больше, чем у корундового материала без добавок. Повышается также предел прочности при сжатии, предел текучести при деформации 0,2 % и модуль Юнга. Установлено, что добавка наноструктурного модификатора изменяла характер деформации материала при нагружении от хрупкого к псевдопластичному. Величина сопротивления деформации композиционной керамики при сжатии возросла на 30–35 %, что повышает рабочий ресурс материала.

Используя современные методы консолидации промышленных порошков тугоплавких оксидов в сочетании с наноструктурными активными модификаторами, можно создавать как плотные, так и пористые керамические композиционные материалы и прогнозировать их свойства. Установлены оптимальные составы для получения композиционной корундовой керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками. Разработанные керамические композиты предназначены для использования в высокотемпературных электрических устройствах изолирования, тепловых печах для укрепления деталей, для термостойких защитных слоев, лопаток турбин и также для фильтров, носителей катализаторов и других изделий, работающих в условиях высокой механической, химической и тепловой нагрузки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лукин, Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микро-структурой. Ч. 2. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 5. – С. 2–13.
2. Захаров, А. И. Основы технологии керамики. Микроструктура, свойства и принципы получения керамических изделий / А. И. Захаров, Г. М. Сурков // Стекло и керамика. – 2000. – № 4. – С. 12–16.
3. Toyohiko, Y. Room and High Temperature Mechanical Properties of 2D-Alumina Fiber Reinforced Alumina Composite Fabricated By Hot-Pressing / Y. Toyohiko, L. Pengyuan, I. Masamitsu // Proc. of the 5 Int. Conf. HT CMC5, Publ. by Amer. Cer. Soc., Seattle, 2005. – Seattle, USA, 2005. – P. 247–252.
4. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
5. Жолудев, Д. С. Обоснование использования керамики на основе оксида алюминия с помощью изучения ее механических свойств / Д. С. Жолудев, С. С. Григорьев, П. Е. Панфилов, Д. В. Зайцев // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. С. 520–526.
6. Тарасова, С. В. Корундовая керамика для головок эндопротезов тазобедренного сустава: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. В. Тарасова. – М., 2003. – 16 с.
7. Высокопористые волокнистые наполнители и модификаторы композиционных материалов / Т. М. Ульянова [и др.] // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе. – Минск: Диатех, 2011. – С. 384–393.
8. Амелина, О. Д. Разработка беспепковой технологии вакуумплотной корундовой керамики группы ВК100 для нужд электронной техники: автореф. дис. ... канд. техн. наук / О. Д. Амелина. – М., 2016. – 17 с.
9. Mashimo, T. High pressure phase transformation of corundum (α -Al₂O₃) observed under shock compression / T. Mashimo, K. Tsumoto, K. Nakamara // Geophys. Res. Lett. – 2000. – Vol. 27, № 14. – P. 2021–2024. <https://doi.org/10.1029/2000gl008490>
10. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
11. Уманский, Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я. С. Уманский. – М.: Металлургия, 1969. – 265 с.
12. Ulyanova, T. M. Investigation of Nanostructured Oxides: Synthesis, Structure and Properties / T. M. Ulyanova, N. P. Krut'ko, P. A. Vityaz, L. V. Titova // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2010. – Vol. 10. – P. 2107–2112. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3138>
13. Alumina ceramics modified by nanostructured AL₂O₃-MgO whiskers / A. Ph. Ilyushchenko [et al.] // Proceedings of the European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes «Euro PM–2013», Chalmers University of Technology, Gothenburg (Sweden). –2013. – P. 13106–13111.

References

1. Lukin E. S. Modern high density oxide ceramics with adjustable micro structure. Part 2. Justification of the principles of the choice of the modifying additives, influencing extent of agglomeration of oxide ceramics. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika = Refractory materials and technical ceramics*, 1996, no. 5, pp. 2–13 (in Russian).
2. Zakharov A. I., Surkov G. M. Fundamentals of ceramics technology. Microstructure, properties and principles of receiving pottery. *Steklo i keramika = Glass and ceramics*, 2000, no. 4, pp. 12–16 (in Russian).
3. Toyohiko Y., Pengyuan L., Masamitsu I. Room and High Temperature Mechanical Properties of 2D-Alumina Fiber Reinforced Alumina Composite Fabricated By Hot-Pressing. *Proc. of the 5 Int. Conf. HT CMC5, Publ. by Amer. Cer. Soc., Seattle, 2005. Seattle, USA, 2005, pp. 247–252.*
4. Andrievsky R. A., Ragulya A. V. *Nanostructural materials*. Moscow, Akademiya Publ., 2005. 192 p. (in Russian).
5. Zholudev D. S., Grigoriev S. S., Panfilov P. E., Zaytsev D. V. Justification of use of ceramics on the basis of aluminum oxide by means of studying of its mechanical properties. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya = Modern problems of science and education*, 2014, no. 3, pp. 520–526 (in Russian).
6. Tarasova S. V. *Corundum ceramics for heads of endoprostheses of a coxofemoral joint*. Moscow, 2003, 16 p. (in Russian).
7. Ulyanova T. M., Vityaz P. A., Krutko N. P., Titova L.V., Medichenko S. V. High-porous fibrous fillers and modifiers of composite materials. *Porous permeable materials: technologies and products on their basis*. Minsk, Diatekh Publ., 2011, pp. 384–393 (in Russian).
8. Amelina O. D. Development of unsintered technology of vacuum-dense corundum ceramics of VC100 group for needs of the electronic equipment. Moscow, 2016, 17 p. (in Russian).
9. Mashimo T., Tsumoto K., Nakamara K. High pressure phase transformation of corundum (α -Al₂O₃) observed under shock compression. *Geophysical Research Letters*, 2000, vol. 27, no. 14, pp. 2021–2024. <https://doi.org/10.1029/2000gl008490>
10. Gregg, S., Sing K. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London, Academic Press, 1982. 303 p.
11. Umanskii Ya. S. *Rentgenografiya of metals and semiconductors*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 265 p. (in Russian).
12. Ulyanova T. M., Krut'ko N. P., Vityaz P. A., Titova L. V. Investigation of Nanostructured Oxides: Synthesis, Structure and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, vol. 10, pp. 2107–2112. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3138>
13. Ilyushchenko A. Ph., Shevchenok A. A., Ulyanova T. M., Titova L. V., Kulbitskaya L. V., Stepkin M. O. Alumina ceramics modified by nanostructured AL₂O₃-gO whiskers. *Proceedings of the European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes «Euro PM–2013», Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2013, pp. 13106–13111.*

Информация об авторах

Ульянова Татьяна Михайловна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ulya@igic.bas-net.by

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, ген. директор ГНПО «Химические продукты и технологии», Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Витязь Петр Александрович – академик, д-р техн. наук, профессор, руководитель аппарата Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Шевченко Александр Аркадьевич – канд. физ.-мат. наук, доцент. Белорусский государственный аграрно-технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, Минск, Республика Беларусь).

Овseenko Людмила Васильевна – канд. хим. наук, зам. директора по науч. и инновац. работе. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by

Титова Людмила Викторовна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси.

Кашаед Евгений Анатольевич – науч. сотрудник. Институт порошковой металлургии им. академика О. В. Романа (ул. Платонова, 41, 220071, Минск, Республика Беларусь).

Information about of authors

Tatyana M. Ulyanova – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ulya@igic.bas-net.by

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General of the State Research and Production Association “Chemical Products and Technologies”, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Petr A. Vityaz – Academician, D. Sc. (Engineering), Head of Establishment of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave, 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Aleksandr A. Shevchenok – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor. Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus).

Ludmila V. Ovseenko – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director for Science and Innovation, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by

Ludmila V. Titova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus.

Evgenij A. Kashaed – Researcher. Powder Metallurgy Institute (41, Platonov Str., 220071, Minsk, Republic of Belarus).