

О. В. БАБІЧ

## ВИСОКОМІЦНА НЕФЕЛІНОВА СКЛОКЕРАМІКА З НИЗЬКОЮ ТЕМПЕРАТУРОЮ ФОРМУВАННЯ

Розглянута актуальна проблема створення надійного технологічного матеріалу для засобів індивідуального захисту, який забезпечить підвищений рівень бронестійкості. Обґрунтовано вибір натрійалюмосилікатної системи та синтезовано склади модельних стекел. Визначено вплив термічної обробки на фазовий склад, структуру та функціональні властивості одержаних скломатеріалів, що обумовлюють механічну міцність. Одержані результати є перспективними при подальших дослідженнях, спрямованих на розробку міцної нефелінової склокераміки зі зниженою вагою як складової композиції бронеелементів.

**Ключові слова:** натрійалюмосилікатні стекла, нефелін, термічна обробка, елементи індивідуального бронезахисту, механічна міцність

Рассмотрена актуальная проблема создания надежного технологического материала для средств индивидуальной защиты, который обеспечит повышенный уровень бронестойкости. Обоснован выбор натрийалюмосиликатной системы и синтезированы скłady модельных стекел. Определено влияние термической обработки на фазовый состав, структуру и функциональные свойства полученных скломатериалов, обуславливающих механическую прочность. Полученные результаты являются перспективными при дальнейших исследованиях, направленных на разработку прочной нефелинового стеклокерамики с пониженным весом как составляющей композиции бронеелементов.

**Ключевые слова:** натрийалюмосиликатни стекла, нефелин, термическая обработка, элементы индивидуального броне защиты, механическая прочность

The important problem of developing a reliable and processible material for the means of personal armor protection which will provide a high level of ballistic resistance is reviewed. Choice of sodium aluminosilicate system  $R_2O - LiF - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$  has been substantiated and compositions of model glasses have been synthesized. Influence of thermal treatment on the phase composition, structure and functional properties, which provide mechanical strength of the obtained glass materials have been determined. As a result of performed investigations, a fine glass-ceramic structure containing nepheline phase in the amount of up to 80 vol. %, which is a prerequisite of their high strength, was formed in conditions of two-stage thermal treatment. High strength nepheline glass-ceramic materials with  $H = 5780-7220$  MPa,  $K_{IC} = 2,1-2,5$  MPa·m<sup>1/2</sup>,  $HV = 5460-7100$  MPa and low mass, which allows their use in conditions of significant stresses, have been developed. Obtained results are perspective in further researches aimed at the development of high-strength nepheline glass-ceramics and low mass as a constituent of the composite armor.

**Keywords:** sodium aluminosilicate glasses, thermal treatment, elements of personal protection, mechanical strength

**Вступ.** Серед актуальних проблем підвищення обороноздатності України розглядається проблема розвитку новітніх технологій військового призначення, а також простежується тенденція до полегшення та спрощення матеріалів для бронезахисту. Але на жаль на даний момент не існує броні, яка б надійно захищала від всіх типів куль. Україна має серйозні науково-технічні і виробничі можливості зі створення і виготовлення бронетехніки та бронематеріалів, які використовуються недостатньо ефективно. Для виготовлення елементів бронезахисту використовуються різні матеріали та композити, але поряд з їх функціональною ефективністю вони мають і значні недоліки, а саме високу вартість, значну вагу та складну технологію виробництва. Перспективними матеріалами вказаного призначення є склокристалічні матеріали завдяки їх високим фізико-хімічним властивостям та експлуатаційним характеристикам, у тому числі механічної міцності.

Тому розробка вітчизняного технологічного високоміцного матеріалу із зниженою вагою дозволить підвищити конкурентну спроможність та суттєво знизити імпортозалежність країни в даній галузі.

**Аналіз основних досягнень і літератури.** На даний час для виготовлення елементів бронезахисту використовуються металеві сплави, керамічні матеріали, полімерні композити, які мають ряд недоліків [1, 2, 3]. Метали вирізняються високою стійкістю, і можуть витримувати багатократні

влучання, але маса бронезилета досягає 8–10 кг. Крім того металоеlementи не рятують від заперешкодної дії кулі, а саме від надпотужнішого удару кулі, пошкоджуючи тканини й органи, що може викликати у кращому випадку тяжке поранення з повною втратою боєздатності. На теперішній час конструкторами ведуться активні та успішні роботи по винайденню нових технологій обробки металів, які дозволяють виготовляти полегшені сорти сталі та її сплавів, які поєднують в собі легкість та міцність. На відміну від металевих бронеелементів, кілька шарів балістичної тканини ефективно нейтралізують заброньову дію кулі. Тканинні бронезилети мають прийнятну масу (3–4 кг), але не тримають кулі штурмових гвинтівок і досить дорогі у виробництві. Ще одним матеріалом для виготовлення бронеелементів бронезилета є керамічні матеріали. Керамічна броня є дуже міцною. Але має ряд недоліків: або характеризуються високою щільністю при відносно невисокій вартості (корундова кераміка  $Al_2O_3$  20–40 \$ США/1 кг при щільності 3,85–3,95 г/см<sup>3</sup>), або високою вартістю при низькій щільності (кераміка на основі  $V_4C$  вартістю більше 150 \$ США/1 кг при щільності 2,40–2,50 г/см<sup>3</sup>). Вона трохи легша за металеві, але важча за тканинні бронееlementи. Керамічні бронееlementи мають один принциповий недолік – низьку живучість. Після двох-трьох влучань кераміка розлітається на друзки й практично не забезпечує захисту. А уламки броні при влучанні кулі завдають додаткових поранень.

© О. В. Бабіч, 2016

Серед нових та перспективних поліфункціональних матеріалів для індивідуального бронезахисту особливе місце займає високоміцна полегшена склокераміка, завдяки високим експлуатаційним властивостям. Наявність еластичної скломатриці забезпечує релаксацію напруг та розсіювання енергії удару.

Відомо, що високоміцні склокристалічні матеріали одержують на основі сподуменових і кордієритових ситалів ( $(\text{TKLP} (4-57) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ ) з міцністю на вигин 120–260 МПа [4]. Однак, дані ситали характеризуються достатньо високими показниками щільності ( $\rho = 2,55-2,61 \text{ г/см}^3$ ) та мають високі температури термообробки, що не дозволяє отримати на їх основі склокераміку зі зниженою вагою [5]. А також одержання сподуменових ситалів пов'язано з використанням вартісної сировини. Рішенням цієї проблеми є створення нефелінових склокристалічних матеріалів, які мають невелику щільність ( $2,3-2,6 \text{ г/см}^3$ ) та досить низьку вартість, прийнятні показники термомеханічних навантажень [6].

Досягнення високих значень міцності та в'язкості руйнування при одночасно низьких значеннях щільності склокераміки може бути забезпечене шляхом проектування необхідного складу вихідних стекел та формування в них в процесі низькотемпературної термообробки нано- та мікроструктури кристалічної фази нефеліну для забезпечення щільноупакованої однорідної високоміцної структури. В цілому утворюється значна кількість дрібних кристалів, які частково зростаються один з одним. Руйнування такої склокераміки відбувається з утворенням радіальних тріщин, що забезпечує стійкість шару матеріалу до удару.

Найбільш відомі вітчизняні та зарубіжні розробники матеріалів для бронезахисту наступні: склокристалічні матеріали, функціональні градієнтні матеріали (Cannitto V., Lusvarghi L., Manfredini T. – Італія); корундова бронекераміка та зверхвисокомолекулярний поліетилен (А. Б. Синани, Г. С. Пугачев, В. С. Нешпор, Зайцев Г. П. та А. Л. Майстренко – РФ). Більшість відомих розробок матеріалів для бронезахисту та конструкційних бронелементів належать закордонним фірмам – США, Німеччина, Росія та ін [7, 8]. На сьогодні в Україні розробками елементів бронезахисту займаються: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» (армовані керамічні та металокерамічні матеріали та композиційна броня із надтвердих надміцних керамічних матеріалів); Український державний університет залізничного транспорту разом з Інститутом надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ (керамічний матеріал на основі нанодисперсного оксиду алюмінію); Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (кераміко-полімерні композиційні бронееlementи) [9]. Незважаючи на значні досягнення зі створення та застосування різних видів броньованих матеріалів перспективи удосконалення та розробки принципово

нових матеріалів для бронезахисту та технології їх одержання є актуальними.

Постановка мети та методика дослідження.

Метою даної роботи є розробка модельних стекел для одержання нефелінових склокристалічних матеріалів та дослідження впливу термічної обробки на їх механічні властивості.

Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Характер та кількість кристалічної фази в стеклах та матеріалах встановлено петрографічним методом на оптичному мікроскопі МІ-2е зі збільшенням 25–1200 раз. Термогравіметричні дослідження – на дериватографі системи Paulic-Paulic-Erdey. Мікротвердість Н, твердість за Віккерсом HV та показник тріщиностійкості  $K_{1C}$  визначали шляхом вдавлення алмазної піраміди Віккерса з використанням приладів ПМТ-3 і ТП-2. Модуль пружності визначали на приладі, заснованому на принципі визначення стріли прогину.

### Експериментальна частина

Для встановлення області існування стекел як основи для синтезу натрійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів було обрано систему  $\text{R}_2\text{O} - \text{LiF} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ , де  $\text{R}_2\text{O}_3 - \sum(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3)$ ;  $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{RO} - \sum(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZnO})$ ;  $\text{RO}_2 - \sum(\text{TiO}_2, \text{MnO}_2, \text{ZrO}_2)$  (рис. 1). В дослідній системі було обмежено область та синтезовано склади модельних стекел серії НФ як основи для одержання нефелінових склокристалічних матеріалів. Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1250–1450  $^\circ\text{C}$  в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі.

Одним з основних вимог енергозберігаючої технології одержання склокристалічних матеріалів для елементів бронезахисту є зниження температури варки модельних стекел та термічної обробки скломатеріалів, що може бути здійснено введенням до складу оксиду  $\text{Na}_2\text{O}$ .

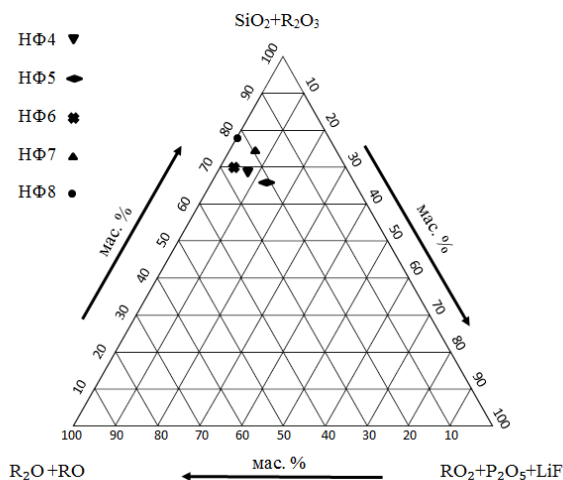


Рис. 1 – Область синтезованих складів стекел в системі  $\text{R}_2\text{O} - \text{LiF} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$

Наявність  $\text{B}_2\text{O}_3$  у складі стекел дозволить знизити температуру плавлення і в'язкість, теплове

розширення, щільність, збільшити термостійкість, хімічну стійкість, механічні властивості. Оксид  $MnO_2$  у складі також дозволить знизити щільність. Наявність  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  та  $CaO$  у складі дозволить покращити механічні властивості та схильність до кристалізації, знизити температуру плавлення. Для одержання зміцненої щільноупакованої об'ємноакристалізованої структури обрано каталізатори кристалізації  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ .

Склокристалічні матеріали на основі стекел були одержані за скляною технологією одностадійною термічною обробкою впродовж 6 годин в градієнтній печі в області температур  $450-1050$  °C та двостадійною термічною обробкою в силітовій печі впродовж 4 годин на кожній стадії: 1-а стадія –  $820$  °C ; 2-а –  $1000$  °C.

Температури нагрівання обирались у відповідності з видом термограм до, в межах та після екзотермічного максимуму, який відповідає низькотемпературній кристалізації.

За даними рентгенофазового аналізу модельні стекла НФ-4, НФ-5 після варки містять кристалічні фази  $\beta-LiAlSi_2O_6$ ,  $\beta-Li_2Al_2Si_3O_{10}$  та  $Ca_5(PO_4)_3F$  відповідно (рис. 2). Модельні стекла НФ-6, НФ-7, НФ-8 після варки є рентгеноаморфними.

Петрографічний аналіз даних стекел показав, що у складі скломаси відмічаються кристаліти, розміри яких дуже малі, чим і пояснюється напівпрозорість маси, і свідчить про присутність неоднорідностей флукуаційного характеру. Це дозволяє зробити висновок про те, що в процесі термічної обробки матеріалів на основі даних стекел буде формуватися тонкодисперсна структура. Після термообробки

$800-850$  °C дослідні скломатеріали НФ-7, НФ-8 характеризуються кристалічною фазою нефеліну, що підтверджуються дифрактограмами (рис. 2).

Дослідження мікроструктури та фазових перетворень в модельних стеклах після витримки в градієнтній печі при температурах  $450-1050$  °C дозволило встановити зміну характеру їх кристалізації. За даними градієнтно – термічного аналізу скло НФ-7 при низьких температурах характеризується рентгеноаморфною структурою, яка лише при температурах  $800-950$  °C змінюється на склокристалічну з вмістом нефеліну та флюориту.

Для модельних стекел НФ-7 та НФ-8 в зоні температур  $750-850$  спостерігається опалесценція, а при підвищенні температури до  $1050$  °C спостерігається кристалізація фази нефеліну у кількості  $40-60$  об. %. Наявність фторидів для модельного скла НФ-7 є передумовою протікання в ньому фазового розподілення з наступним формуванням ситалізованої структури в умовах термічної обробки.

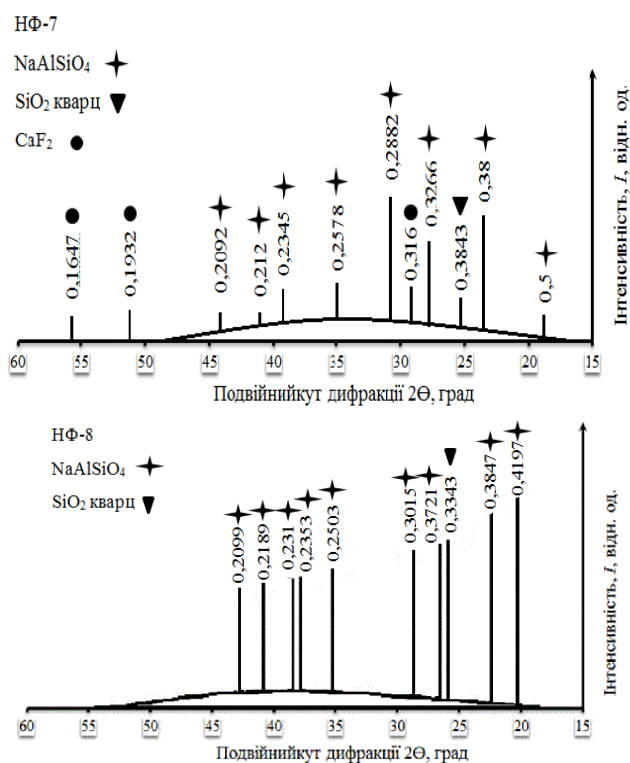


Рис. 2 – Дифрактограми дослідних стекел після термообробки  $800-850$  °C

За даними ДТА була встановлена тенденція до виділення кристалічної фази при термічній обробці в залежності від термічної передісторії дослідних скло матеріалів. Для дослідних скломатеріалів температури та інтервал склування  $T_g-T_f$  визначається їх плавкісними властивостями та складає  $430-620$  °C (рис. 3). Ендоефект, який спостерігається для даних стекел при температурах  $300-380$  °C пов'язаний з видаленням залишкових напруг. В цілому модельні стекла НФ-7 та НФ-8 характеризуються кривими ДТА типовими для ситалізованих матеріалів.

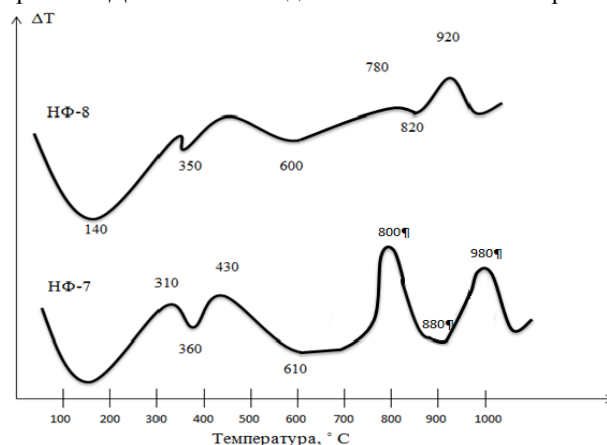


Рис. 3 – Термограма дослідних скломатеріалів

Наявність екзо ефекту на термограмах скломатеріалів НФ-7 та НФ-8 в межах температур  $800-1000$  °C свідчить про можливу кристалізацію нефеліну.

За даними петрографічного аналізу встановлено, що для дослідних скломатеріалів після одностадійної термічної обробки спостерігається об'ємна тонкодисперсна кристалізація нефеліну до 60 об. % з розміром кристалів до 1 мкм, а після двостадійної – до 80 об. %, що свідчить про одержання міцної ситалізованої структури.

Мікротвердість дослідних склокристалічних матеріалів є наближеною до даного показнику для високоміцних матеріалів як при одностадійній так і при двостадійній термічних обробках, що дозволяє використовувати дослідні матеріали в умовах значних навантажень. Значення твердості за Віккерсом  $HV$  після двостадійної термічної обробки (табл. 1) для дослідних матеріалів знаходяться в межах значень  $HV$  для бронематеріалу, що є важливим для збереження цілісності конструкції. Тріщиностійкість  $K_{IC}$  дослідних матеріалів знаходиться в межах (2,4–2,5) МПа·м<sup>1/2</sup> і є найвищою для матеріалу НФ-7, що визначає експлуатаційну живучість матеріалу при ударі.

Таблиця 1 – Механічні властивості

Матеріал	H, МПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	HV, МПа	$\rho$ , кг/см <sup>3</sup>
Після одностадійної термічної обробки				
НФ-7	5780	2,3	5750	2,350
НФ-8	5520	2,1	5460	2,290
Після двостадійної термічної обробки				
НФ-8	7120	2,4	7050	2,43
НФ-7	7220	2,5	7100	2,35

Таким чином визначення механічних властивостей дозволило встановити можливість одержання високоміцних склокристалічних матеріалів зі зниженою вагою при низькій термічній обробці до 1000 °С, а також перспективність їх використання як елементів індивідуального бронезахисту.

**Висновки досліджень і перспективність подальшого розвитку у даному напрямку.** Обґрунтовано перспективність використання нефелінової склокераміки при одержанні бронеелементів. Досліджено взаємозв'язок механізму фазоутворення в матеріалах при одностадійному та двостадійному режимах термічної обробки з їх механічними властивостями. За результатами проведених досліджень в умовах двохстадійної термічної обробки була сформована ситалізована структура матеріалів з вмістом нефеліну до 80 об. %, що є запорукою забезпечення їх високої міцності. Розроблено високоміцні нефелінові склокристалічні матеріали з  $H = 5780\text{--}7220$  МПа,  $K_{IC} = 2,1\text{--}2,5$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $HV = 5460\text{--}7100$  МПа) зі зниженою вагою, що дозволяє їх експлуатувати в умовах значних навантажень. Результати проведених досліджень є перспективними при подальших дослідженнях, спрямованих на розробку міцної нефелінової склокераміки зі зниженою вагою як складової композиції бронеелементів за енергозберігаючою технологією.

## Список літератури

1. Григорян, В. А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования [Текст] / В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин, В. М. Маринина, Е. Н. Чистяков. – М.: Изд. РадиоСофт, 2008. – 406 с.
2. Lasalvia, Jerry C. Advances In Ceramics Armor X [Text] / Jerry C. Lasalvia // Ceramic Engineering and science Proceedings. – 2014. – Vol. 35, Issue 4. – P. 157.
3. Cannitto, V. Glass-ceramic functionally graded materials produced with different methods [Text] / V. Cannitto // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 27, № 2–3. – P. 1293–1298.
4. Саркисов, П. Д. Стеклокристаллические материалы в структуре современного материаловедения [Текст] // П. Д. Саркисов, Н. Ю. Михайленко, Л. А. Орлова // Стекло и керамика. – 2003. – № 3. – С. 8–13.
5. Саркисов, П. Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов [Текст] / П. Д. Саркисов. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997. – 218 с.
6. Коренева, В. Н. Фторидные гранитные и нефелиносиенитовые расплавы и концентрирование редких элементов [Текст] / В. Н. Коренева, Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина, Г. П. Зарайский // Щелочной магматизм Земли – М.: ГЕОХИ РАН – 2001.
7. Пат. 2169712 Российская Федерация, МПК C03C10/12. Высокопрочный ситалл и способ его получения / заявители и патентообладатели [Текст] / Халилев В. Д., Андроханов А. А., Меркулов Ю. Ю., Королева М. В. – № 2000126801/03; заявл. 26.10.2000; опубл. 27.06.2001, Бюл. № 34.
8. Pat. US 2010/0263525 A1 F41H 5/02 C03C 10/10 C03C 10/12. Glass ceramic armor material [Text] / Friedrich Siebers, Hans-Juergen Lemke, Kurt Schaupt, Thilo Zachau. – № 12/451794; filled 4.12.2008; date of patent 21.10.2010. – 9 p.
9. Перспективи науково-технологічного забезпечення оборонно-промислового комплексу України: Інформаційно-комунікативний захід (Київ, 22-23 вересня 2015) [Текст] / відп. ред. В. С.Шовкалюк. – К.: ТОВ «Міжнародний виставковий центр» – 2015. – 247с.

## References (transliterated)

1. Григорян, В. А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования [Текст] / В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин, В. М. Маринина, Е. Н. Чистяков. – М.: Izd. RadioSoft, 2008. – 406 p.
2. Lasalvia, Jerry C. Advances In Ceramics Armor X [Text] / Jerry C. Lasalvia // Ceramic Engineering and science Proceedings. – 2014. – Vol. 35, Issue 4. – P. 157.
3. Cannitto, V. Glass-ceramic functionally graded materials produced with different methods [Text] / V. Cannitto // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 27, № 2–3. – P. 1293–1298.
4. Sarkisov, P. D. Steklokrystallicheskie materialy v strukture sovremennogo materialovedeniya [Текст] // P. D. Sarkisov, N. Ju. Mihajlenko, L. A. Orlova // Steklo i keramika. – 2003. – № 3. – P. 8–13.
5. Sarkisov, P. D. Napravlenaja kristallizacija stekla – osnova poluchenija mnogofunkcional'nyh steklokrystallicheskih materialov [Текст] / P. D. Sarkisov. – Moscow: RHTU im. D.I.Mendeleeva, 1997. – 218 p.
6. Koreneva, V. N. Ftoridnye granitnye i nefelinosienitovyje rasplavy i koncentrirovaniye redkih jelementov [Текст] / V. N. Koreneva, E. N. Gramenickij, T. I. Shhekina, G. P. Zарajskij // Shhelochnoj magmatizm Zemli – М.: ГЕОХИ РАН – 2001.
7. Pat. 2169712 Rossijskaja Federacija, МПК C03C10/12. Vysokoprochnyj sitall i sposob ego poluchenija / javaviteli i patentoobladateli [Текст] / Halilev V. D., Androhanov A. A., Merkulov Ju. Ju., Koroleva M. V. – № 2000126801/03; javavl. 26.10.2000; opubl. 27.06.2001, Bjul. № 34.
8. Pat. US 2010/0263525 A1 F41H 5/02 C03C 10/10 C03C 10/12. Glass ceramic armor material [Text] / Friedrich Siebers, Hans-

Juergen Lemke, Kurt Schaupert, Thilo Zachau. – № 12/451794; filled 4.12.2008; date of patent 21.10.2010. – 9 p.

/vidp. red. V. S.Shovkalyuk. – Kiev: TOV «Mizhnarodnyy vystavkovyy tsentr» – 2015. – 247 p.

9. Perspektyvy naukovo-tehnolohichnoho zabezpechennya oboronno-promyslovoho kompleksu Ukrainy: Informatsiyno-komunikatyvnyy zakhid (Kyiv, 22-23 veresnya 2015) [Tekst]

Надійшла (received) 15.06.16

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Високоміцна нефелінова склокераміка з низькою температурою формування / О. В. Бабіч** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 15-19. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

**Високопрочная нефелиновая стеклокерамика с низкой температурой формирования / Е. В. Бабич** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 15-19. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

**High-strength nepheline glass-ceramic with low formation temperature / O. V. Babich** // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – № 22. – P.15-19. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Бабіч Олена Вікторівна** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: lenysjababich@ukr.net

**Babich Olena** – Candidate of engineering science (Ph. D), National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Assistant the Department of the ceramics, refractories, glass and enamel technology; tel.: (057) 707-68-78; e-mail: lenysjababich@ukr.net