

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Тимофєєв В.Д., Саввова О.В., Фесенко О.І.
 Національний технічний університет
 «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна
fesenco_alex@ukr.net

Завдяки поєднанню високої механічної міцності та здатності поглинати та розсіювати ударні навантаження, вогнестійкості, хімічної стійкості, відносно низької щільності та невисокої вартості ситалина основі системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (М-А-С) на основі природної сировини є потенціальними кандидатами при створенні захисних матеріалів, які експлуатуються в умовах високих механічних та термічних навантажень. Однак високі показники температурно-часових умов варки та термічної обробки вказаних матеріалів не дозволяють отримати на їх основі ударостійкі ситали в умовах низькотемпературної короткотривалої термічної обробки. Розробка та впровадження конкурентоспроможних високоміцних склокристалічних матеріалів за ресурсозберігаючою технологією при створенні елементів захисної дії дозволить вирішити нагальні проблеми живучості спеціальної техніки.

Прогнозування структури та фазового складу є однією з важливих задач при створенні нових склокристалічних матеріалів та їх експлуатації в умовах дії енергоруїнуючих факторів. Однак наявність в синтезованих матеріалах значної кількості розплаву обумовлює істотну непередбачуваність формування структури в заданому фазовому складі внаслідок невідомих меж і швидкостей розчинення в ньому різних кристалічних фаз матеріалу. Встановлення механізму формування структурних перетворень кордієриту, які пов'язані з його складним поліморфізмом і особливими випадками формування впорядкованих та невпорядкованих структур в магнійалюмосилікатних скломатеріалах при їх ситалізації дозволить розробити технологічні принципи створення та складу високоміцних полегшених муліт-кордієритових склокристалічних матеріалів в умовах низькотемпературної термічної обробки.

Для вирішення вказаної задачі було обрано складу стекел в системі в М-А-С в області кристалізації муліту та кордієриту з визначеним вмістом фазо утворюючих компонентів та модифікуючи добавок. Для встановлення області існування вихідних стекел було обрано систему $K_2O-RO-RO_2-P_2O_5-R_2O_3-SiO_2$. В ній було обмежено область в наступних концентраційних межах (мас. %): K_2O 0,0÷7,0; MgO 9,0÷14,0; CaO 0,0÷5,5; ZnO 0,0÷2,5; SrO 0,0÷4,0; TiO_2 2,0÷8,0; ZrO_2 0,0÷2,5; CeO_2 0,0÷0,5; Al_2O_3 20,0÷30,0; B_2O_3 0,0÷5,0; P_2O_5 0,0÷3,0; SiO_2 45,0÷53,0.

Результати дослідження зміни фазового складу дослідних скломатеріалів в умовах термічної обробки дозволили встановити, що для усіх розроблених матеріалів спостерігається формування кордієрит-мулітових твердих розчинів про що свідчить зміщення дифракційних максимумів у бік менших кутів по відношенню до

стандартних (за даними ASTM). Для розроблених скломатеріалів в якості первинної кристалічної фази в області низькотемпературної кристалізації ($780\div 850^\circ\text{C}$) спостерігаються тверді розчини зі структурою високотемпературного кварцу. Подальше підвищення температури термічної обробки для дослідних матеріалів призводить до формування: твердих розчинів на основі шпінелі та α -кордієриту, перехід α -кварцу в α -кристобаліт ($960\div 1000^\circ\text{C}$); твердих розчинів на основі α -кордієриту за рахунок хімічної взаємодії α -кристобаліту та шпінелі ($1050\div 1150^\circ\text{C}$). Для стекол, які вміщують муліт після варки спочатку з муліту утворюється кордієрит ($1000\div 1050^\circ\text{C}$), який при підвищенні температури до 1150°C взаємодіє з глиноземом до утворення муліту та шпінелі. Введення каталізаторів кристалізації Σ (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , P_2O_5) = $2,0\div 7,5$ мас. % до складу вказаних матеріалів дозволяє знизити температуру кристалізації муліту до $1100\div 1150^\circ\text{C}$. В цілому термічна обробка дослідних матеріалів при різних температурах показала, що з підвищенням температури індекс упорядкованості кордієриту ($\Delta \approx 0,29\div 0,30$) збільшується і досягає максимального значення при 900°C . При підвищенні температури до $1050\div 1150^\circ\text{C}$ теплові рухи катіонів у структурі призводять до нового розупорядкування і відповідно зменшення індексу упорядкування та формування евтектичної системи з твердими розчинами α -кордієриту, муліту і шпінелі.

З урахування отриманих даних для розроблених матеріалів були обрані наступні технологічні режими: I стадія – $780\div 850^\circ\text{C}$, 5 годин; II стадія – $1050\div 1150^\circ\text{C}$, 5 годин. Одержані склокристалічні матеріали за керамічною технологією в умовах низькотемпературної термічної обробки характеризуються об'ємною тонкодисперсною структурою з наявністю твердих розчинів на основі кристалічних фаз із загальним вмістом $30\div 85$ об. %: α -кордієриту ($15\div 75$ об. %), муліту ($2\div 80$ об. %), шпінелі ($5\div 25$ об. %), кварцу та корунду ≈ 5 об. %, кристобаліту ≈ 2 об. %.

Встановлено, що наявність кристалічної фази муліту після варки дозволяє сформувати на основі первинних короткопризматичних кристалів вторинні стовбчасті кристали муліту у кількості 80 об. % розміром в межах 1 мкм. Формування взаємопроникної ситалізованої структури склокристалічного матеріалу на основі твердих розчинів муліту призводить до блокування мікротріщин. Це суттєво позначається на підвищенні механічних властивостей розробленого склокристалічного матеріалу: в'язкості руйнування $3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, ударної в'язкості $5,0 \text{ кДж/м}^2$, твердості за Віккерсом 10,4 ГПа.

Розроблені високоміцні склокристалічні матеріали можуть бути використані як основа при створенні захисних елементів для спеціальної техніки за енергозберігаючою технологією.