

УДК 666.9-16

О. В. САВВОВА, Г. К. ВОРОНОВ, О. В. БАБІЧ, А. О. ГРИВЦОВА**РОЗРОБКА ЗАХИСНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛІТІЙАЛЮМОСИЛІКАТНИХ СТЕКОЛ**

Проаналізовано основні напрямки розробок захисних склокристалічних матеріалів та встановлено перспективність їх застосування як елементів індивідуального бронезахисту. Розроблено модельні літійалюмосилікатні стекла та синтезовано склокристалічні матеріали на їх основі. Встановлено, що визначальним фактором при визначенні впливу фазового складу на температурний коефіцієнт лінійного розширення дослідних матеріалів є наявність та вміст β -сподумену у їх складі. Застосування як елементів індивідуального бронезахисту розроблених склокристалічних матеріалів дозволить знизити термоудар, який виникає при зіткненні снаряду з бронематеріалом.

Ключові слова: захисні склокристалічні матеріали, β -сподумен, температурний коефіцієнт лінійного розширення, елементи індивідуального бронезахисту.

Вступ. На сьогоднішній день широкого використання набувають захисні склокристалічні матеріали, які використовуються у авіа- та ракетобудуванні (обтікачі антенних апаратів, кожухи антен), в машинобудівництві (термостійкі деталі, вузли), теплообмінники, обігрівачі, панелі нагрівальних пристроїв, конструкційні елементи високотемпературних агрегатів, лабораторний і кухонний посуд. Високі термічні, механічні властивості та низька щільність таких матеріалів дозволяють використовувати їх як елементи індивідуального бронезахисту [1]. Саме одержання високоміцних склокристалічних матеріалів з підвищеним рівнем термічних, механічних властивостей та бронестійкості є пріоритетним напрямком для оборонного комплексу України.

Аналіз основних досягнень і літератури. Відомо, що ситали з низьким температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) отримують на основі стекел в яких при кристалізації виділяються сполуки з нульовим та негативним ТКЛР (табл. 1) [2].

Кристалічна фаза β -евкриптиту відзначається значною анізотропією теплового розширення, внаслідок якої при нагріванні відбувається безперервна зміна кутів між хімічними зв'язками, а також зміна міжатомних відстаней у ґратці, яке не супроводжується утворенням нових елементів симетрії у структурі матеріалу. При 800 °С його

ТКЛР по вісі c рівний $\alpha = -176 \cdot 10^7$ град⁻¹, по осях a і b $\alpha = +182,1 \cdot 10^7$ град⁻¹. Для сподумену в процесі нагрівання змінюються кути між хімічними зв'язками сусідніх тетраедрів $[AlO_4]$ та $[SiO_4]$ у результаті чого розміщення тетраедрів в межах однієї елементарної комірки змінюється таким чином, що параметр « a » зменшується, а параметр « c » збільшується.

Широко відомі склади на основі боросилікатних стекел TEMPAX, BOROFLOAT, PYREX (фірма Schott, Німеччина), які використовуються як оглядові вікна технічних та побутових приладів, що працюють при високих температурах [3]. Однак, показники механічних властивостей є недостатніми для їх використання в умовах дії значних термічних та механічних навантажень.

Захисні термостійкі ізоляційні вироби одержують на основі радіопоглинаючої цельзіанової склокераміки ВКП-3Л, ВКП-4Л та ПК-1 (ООО «Керапен», Росія) з $\alpha = (29 \div 47) \cdot 10^{-7}$ °С⁻¹ [4]. Для виготовлення циліндричних склокерамічних волноводів широкого використання набула склокераміка (ДВНЗ УДХТУ, Україна) з $\alpha = (29 \div 47) \cdot 10^{-7}$ °С⁻¹, яка містить як основну кристалічну фазу β -цельзіан [5].

Стекла, які вміщують BeO у кількості 9,3 мас. % при термообробці при температурі 1250 °С впродовж 1,5 годин кристалізуються з вмістом берилу, який характеризується низьким ТКЛР [6].

Таблиця 1 – ТКЛР кристалічних фаз, які входять до складу ситалів

Кристалічні фази	Температурний інтервал, °С	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹
β -евкриптит $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	20–700	-90
титанат алюмінію $Al_2O_3 \cdot TiO_2$	20–1000 25–1000	-64 -19
α -кордієрит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	100–200 25–700	6 26
β -сподумен $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	20–1000	9
берил $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	25–800	26 (вісь a) 29 (вісь c)
β -цельзіан $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	20–100	27

© О. В.Саввова, Г. К. Воронів, О. В. Бабіч, А. О.Гривцова, 2015

Ситали такого типу мають високу температуру деформації, значну механічну міцність та твердість. Оксид берилію має здатність розсіювати іонізуюче випромінювання високих енергій, має високий коефіцієнт уповільнення теплових нейтронів, і тому склокераміка на його основі застосовується як вакуумний матеріал в ядерних реакторах. Однак сировина та шихта для варки таких стекол є токсичною. Тому при виробництві захисних бронеситалів найбільш доцільною є розробка склокристалічних матеріалів, які вміщують як основну кристалічну фазу β -сподумен.

Фірмами Corning Glass Works (США) [7] та Schott (Німеччина) [3] в літійоалюмосилікатних системах розроблені термостійкі ситали (ZERODUR K20, ROBAX) з ТКЛР від негативного до $\alpha = 20 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, які використовуються в побутових виробках та термостійкому обладнанні (табл. 2).

Тривалий час на ФДУП «ОНВП «Технологія»» (Росія) успішно проводяться розробки та впроваджуються у виробництво матеріали для антенних обтічників. Під керівництвом Суздальцева Є.І. розроблена зміцнена склокераміка ОТМ-357-У, яка характеризується високими експлуатаційними властивостями [8]. Фірмою ООО «Керапен» (Росія) розроблені термостійкі радіопоглинаючі матеріали та радіопрозорий склокристалічний матеріал СО115 М для елементів оптичних систем [4] (табл. 2). Серед вітчизняних розробок склокристалічних матеріалів на основі алюмосилікатних стекол відомі роботи НВП "ТЕПЛОЕНЕРГОМАШ", які спрямовані на розробку сподуменових ситалів на основі скла 8к з $\alpha = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, але вони спрямовані на виготовлення каталізаторів для окислення аміаку [9].

На сьогодні технологічні розробки щодо елементів бронезахисту на основі високоміцних склокристалічних матеріалів відсутні. Тому актуальним є розвиток даного напрямку для України, який буде полягати у розробці захисних склокристалічних матеріалів.

Постановка мети та методика дослідження. Метою даної роботи є розробка модельних стекол та склокристалічних матеріалів на їх основі, а також дослідження впливу їх кристалізаційної здатності на ТКЛР.

Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах після випалу було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Характер та кількість кристалічної фази в стеклах та матеріалах встановлювали петрографічним методом на оптичному мікроскопі МІ-2е зі збільшенням $25 \div 1200$ раз. Відносне подовження матеріалу при нагріванні ($\Delta t_{\text{н}} - t_{\text{к}}$) визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі.

Експериментальна частина. Колективом співробітників кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» для досягнення поставленої мети були проведені дослідження і одержані наступні експериментальні дані.

Для встановлення області існування стекол як основи для синтезу літійоалюмосилікатних матеріалів як елементів індивідуального бронезахисту було обрано систему $\text{R}_2\text{O} - \text{LiF} - \text{CaF}_2 - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$, де $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$; $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{MnO}$; $\text{RO}_2 - \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{SnO}_2, \text{CeO}_2$; $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$. В дослідній системі було обмежено область та синтезовано склади модельних склокристалічних матеріалів серії СП як основи для одержання захисних сподуменових склокристалічних матеріалів. Слід зазначити, що кристалізація β -евкрипиту у складах літійоалюмосилікатних стекол при термообробці буде негативно позначатися на їх механічних властивостях.

Тому основною кристалічною фазою при одержанні високоміцних склокристалічних матеріалів повинен бути саме β -сподумен.

Для одержання об'ємно закристалізованої структури було обрано традиційні каталізатори кристалізації $\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{SnO}_2$ та фториди з різним механізмом дії. Особливістю складів модельних стекол є наявність P_2O_5 та ZnO , що пояснюється їх здатністю до формування тонкокристалічної взаємозв'язаної структури. Разом з цим наявність P_2O_5 у структурі модельних стекол дозволяє зменшити деформацію зразка та напруг, які виникають при поглинанні енергії удару.

Введення до складу дослідних стекол визначеного вмісту оксидів натрію та калію дозволить суттєво знизити їх температуру варки та термічної

Таблиця 2 – Характеристики закордонних термостійких склокристалічних матеріалів

Експлуатаційні властивості	Термостійкі склокристалічні матеріали			
	ZERODUR K20	ROBAX	CO 115 M	ОТМ-357-У
Щільність ρ , кг/м ³	2,53	2,5	2,46	2,4–2,55
ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$, $^\circ\text{C}^{-1}$	$20 - 700$ 20,0	3,0	$0 - 280$ 2,8	$20 - 900$ 17,0
Міцність на згин $\sigma_{\text{згин}}$, МПа	–	–	166,0	137,0
Модуль Юнга E , ГПа	83,0	92,0	90,0	69,0
Коефіцієнт Пуассона μ	0,25	0,2	0,28	0,28
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	1,6	–	1,71	1,6

обробки, а також, поряд з введенням V_2O_5 , дозволить зменшити їх щільність, що є важливою умовою одержання технологічних полегшених склокристалічних матеріалів.

Вибір режимів термічної обробки для даних скломатеріалів базувався на основних принципах проектування ситалів. Одержані склокристалічні матеріали серії СП за скляною технологією в умовах низькотемпературної термічної обробки (I стадія $620\text{ }^\circ\text{C}$ з тривалістю 5 год., II стадія $800\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$ з тривалістю 5 год.) характеризуються протіканням об'ємної тонкодисперсної кристалізації з вмістом високоміцних кристалічних фаз β -сподумену та його твердих розчинів (табл. 2). Винятком є лише стекла СП-3 та СП-4, які вміщують флюорит та нефелін.

Синтезовані скломатеріали характеризуються значеннями ТКЛР в температурному інтервалі $20\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ $\alpha = (22,4\text{--}74,5) \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ (табл. 3).

Визначальним фактором забезпечення низьких значень ТКЛР модельних стекел поряд з вмістом у їх структурі оксидів цинку, цирконію та бору є

кристалізація алюмосилікатів літію в процесі термічної обробки у кількості $50\text{--}80$ об. % (рис.1).

Для стекел СП-3 та СП-4 зниження вмісту SiO_2 до $37\text{--}40$ мас. % та наявність Na_2O до $9,8\text{--}10,6$ мас. %

позначається на підвищенні значень показнику ТКЛР. Завдяки наявності β -сподумену у структурі стекел СП-1, СП-2 та СП-5, СП-6, СП-7, СП-8 та СП-9 характеризуються $\alpha = (20,78\text{--}27,6) \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

Враховуючи необхідність одержання захисних невагісних склокристалічних матеріалів як елементів індивідуального бронезахисту вміст оксиду літію повинен бути в межах $6,0\text{--}8,0$ мас. %. Для одержання бездефектного склокристалічного матеріалу з підвищеною стійкістю до термоудару можуть бути обрані як основа скломатеріали з вмістом β -сподумену у кількості $60\text{--}80$ об. % з показниками

$\alpha = (20,78\text{--}25,2) \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

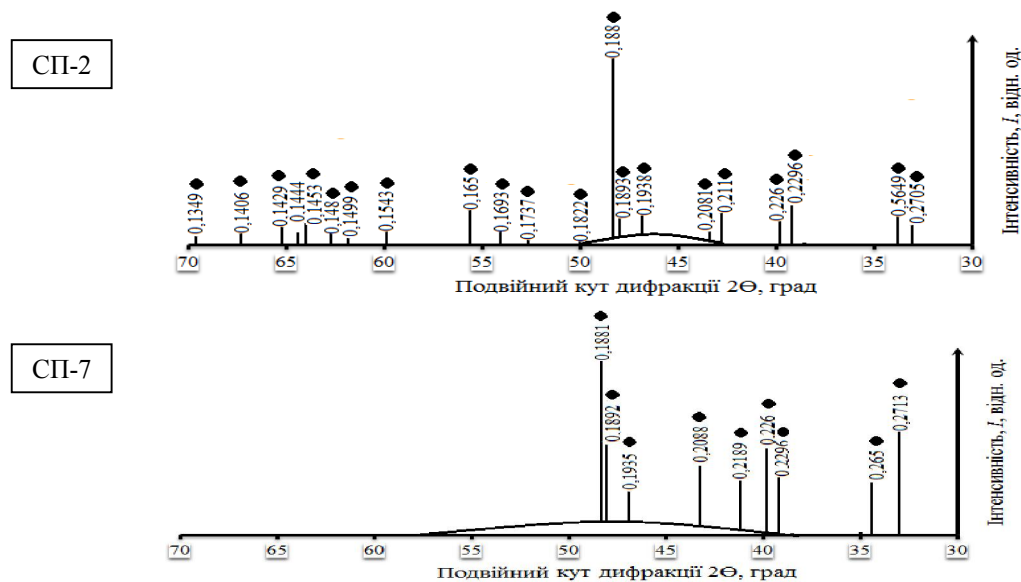


Рисунок 1 – Дифрактограми дослідних скло матеріалі β -LiAlSi $_2$ O $_6$ $Li_{0,6}Al_{0,6}Si_{2,4}O_6$

Таблиця 3 – Значення ТКЛР для дослідних скломатеріалів серії СП

$t_n - t_k$, Tg, Tдил., $^\circ\text{C}$	Дослідні скломатеріали								
	СП-1	СП-2	СП-3	СП-4	СП-5	СП-6	СП-7	СП-8	СП-9
	Значення коефіцієнта ТКЛР ($\alpha \cdot 10^{-7}$), град $^{-1}$								
20–100	6,59	-13,70	42,69	47,71	11,25	15,6	14,4	9,73	9,73
20–200	24,23	4,35	64,83	62,42	39,2	28,87	23,3	33,5	6,13
20–300	26,5	9,15	71,75	75,94	36,43	32,3	35,02	33,8	40,9
20–400	29,08	17,28	73,13	83,91	31,71	39,06	33,8	29,22	31,86
20–500	22,9	20,6	56,88	74,47	24,2	39,88	35,63	26,23	30,39
20–600	-	22,4	-	-	20,1	27,6	30,7	24,5	20,78

Висновки досліджень і перспективність подальшого розвитку у даному напрямку: 1. Розроблено склокристалічні матеріали, які можуть бути використані як основа при одержанні бронееlementів та досліджено вплив їх кристалізаційної здатності на ТКЛР.

2. Встановлено, що визначальним фактором при визначенні впливу фазового складу на ТКЛР дослідних матеріалів є наявність та вміст β -сподумену.

3. Одержані склокристалічні матеріали в умовах низькотемпературної термічної обробки характеризуються об'ємною тонкодисперсною закристалізованою структурою з вмістом високоміцних кристалічних фаз β -сподумену та його твердих розчинів.

4. Застосування як елементів індивідуального бронезахисту розроблених склокристалічних матеріалів дозволить знизити термоудар, який виникає при зіткненні снаряду з бронематеріалом. Одержані експериментальні дані вказують на перспективність подальших досліджень у напрямку створення захисних склокристалічних матеріалів для індивідуального бронезахисту.

Список літератури: 1. Саркісов, П. Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов [Текст] / П.Д. Саркісов. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997. – 218 с. 2. Яцишин, Й. М. Технологія скла: підручник для вищих навчальних закладів [Текст]. В 3 ч. Ч.1. Фізика і хімія скла. / Й. М. Яцишин. – Львів: Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2001. – 188 с. 3. Krause, D. Lov thermal expansion glass ceramic [Text] / Dieter Krause, Hans Bach. – Springer-Verlag Berlin Herdelberg, – 2005. – 248 p. 4. Шелков, Е. М. Многофункциональный керамический строительный материал – керпен [Текст] / Е. М. Шелков, В. С. Бакунов, В. А. Кочетков, А. В. Наденный, Б. С. Черепанов, // Строительные материалы. – 2004. – № 11. – С.10 – 11. 5. Goleus, V. I. Стеклокерамика цельзаноного состава с реакционно формируемой структурой [Текст] / В. И. Голус, А. В. Носенко, Н. Ю. Ильченко, Е. В. Пономарчук, А. О. Карасик // Вестник НТУ «ХПИ». – 2001. – Вып. №18. – С. 71 – 75. 6. Бережной, А. И. Ситаллы и фотоситаллы [Текст] / А. И. Бережной. – М.: Машиностроение, 1966. – 348 с. 7. Pat. 201 5274581, USA, IPC C03 C10/00. High strength glass-ceramics having lithium disilicate and beta-spodumene structures [Text] /

George Halsey Beall, Qiang Fu, Lisa Anne Moore, Linda Ruth Pinckney, Charlene Marie Smith; Corning Inc. – № 14/474708; appl. 02.09.2014; publ. 01.10.2015. 8. Pat. 33014 A, Україна, МПК B01J 23/76. Катализатор для окислення аміаку [Текст] / Трет'яков О. С.; Челпанов І. П.; Жигайло Б. Д.; Сердюк А. І.; Голус В. І.; Носенко О. В.; Ильченко Н. Ю.; Науково-виробниче підприємство "ТЕПЛОЕНЕРГОМАШ". – № 98105298; заявл. 07.10.1998; опубл. 15.02.2001. 9. Пат. 2222504 Россия, МПК C 03 C 10/12, C 04 B 35/19. Способ получения изделий из спеченного стеклокристаллического материала литийалюмосиликатного состава [Текст] / Суздальцев Е. И., Видулин В. В., Русин М. Ю., Харитонов Д. В., Рожкова Т. И., Сулова М. А.; заявитель и патентообладатель Федер. гос. унитар. предприятие «Обнинск. науч.-произв. предприятие «Технология». – № 2002116905/03; заявл. 24.06.2002; опубл. 27.01.2004. – 12 с.

Bibliography (transliterated): 1. Sarkisov, P.D. Napravlenaja kristallizacija stekla – osnova poluchenija mnogofunkcional'nyh steklokristallicheskih materialov [Текст] / P.D. Sarkisov. – М.: RHTU im. D.I.Mendeleeva, 1997. – 218 s. 2. Jashhishyn, J.M. Tehnologija skla: pidruchnyk dlja vyshhyh navchal'nyh zakladiv [Текст]. V 3 ch. Ch.1. Fyzyka i himija skla. / J.M. Jashhishyn. – L'viv: Vydavnyctvo NU «L'viv'ska politehnika», 2001. – 188 s. 3. Krause, D. Lov thermal expansion glass ceramic [Text] / Dieter Krause, Hans Bach. – Springer-Verlag Berlin Herdelberg, – 2005. – 248 p. 4. Shelkov, E. M. Mnogofunkcional'nyj keramicheskij stroitel'nyj material – kerpen [Текст] // E. M. Shelkov, V. S. Bakunov, V. A. Kochetkov, A.V. Naddennyj, B. S. Cherepanov, // Stroitel'nye materialy. – 2004. – № 11. – S.10 – 11. 5. Goleus, V.I. Steklokeramika cel'zianovogo sostava s reakcionno formiruemoj strukturoj [Текст] / V.I. Goleus, A.V. Nosenko, N.Ju. Il'chenko, E.V. Ponomarchuk, A.O. Karasik // Vestnik NTU «HPI». – 2001. – Вып. №18. – С. 71 – 75. 6. Berezhnoj, A.I. Sitally i fotositally [Текст] / A.I. Berezhnoj. – М.: Mashinostroenie, 1966. – 348 s. 7. Pat. 201 5274581, USA, IPC C03 C10/00. High strength glass-ceramics having lithium disilicate and beta-spodumene structures [Text] / George Halsey Beall, Qiang Fu, Lisa Anne Moore, Linda Ruth Pinckney, Charlene Marie Smith; Corning Inc. – № 14/474708; appl. 02.09.2014; publ. 01.10.2015. 8. Pat. 33014 A, Ukraїna, MPK B01J 23/76. Katalizator dlja oksylennja amiak / Tret'jakov O. S.; Chelpanov I. P.; Zhygajlo B. D.; Serdjuk A. I.; Goleus V. I.; Nosenko O. V.; Il'chenko N. Ju.; Naukovo-vyrobnyche pidpryjemstvo "TEPLOENERGOMASH". – № 98105298; zajavl. 07.10.1998; opubl. 15.02.2001. 9. Pat. 2222504 Rossija, MPK7 S 03 S 10/12, S 04 V 35/19. Sposob poluchenija izdelij iz spechennogo steklokristallicheskogo materiala litijaljumosilikatnogo sostava [Текст] / Suzdal'cev E. I., Vikulin V. V., Rusin M. Ju., Haritонов D. V., Rozhkova T. I., Suslova M. A.; zajavitel' i patentoobladatel' Feder. gos. unitar. predpriatie «Obninsk. nauch.-proizv. predpriatie «Tehnologija». – № 2002116905/03; zajavl. 24.06.2002; opubl. 27.01.2004. – 12 s.

Надійшла (received) 25.11.2015

Відомості про авторів

Саввова Оксана Вікторівна – д-р техн. наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доц. каф. технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: savvova_oksana@ukr.net

Savvova Oksana – Doctor of engineering science, Docent, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor at the Department of the ceramics, refractories, glass and enamel technology; tel.: (057) 707-68-78; e-mail: savvova_oksana@ukr.net

Воронов Геннадій Костянтинович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: voronov1976@ukr.net

Voronov Gennadij – Candidate of engineering science, Docent, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor at the Department of the ceramics, refractories, glass and enamel technology; tel.: (057) 707-68-78; e-mail: voronov1976@ukr.net

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, 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

Гривцова Анастасія Олександрівна – студент; Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», тел.: (057) 707-68-78; e-mail: anastasiya_grivcova@mail.ru

Gryvtsova Anastasiya – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", student; tel.: (057) 707-68-78; e-mail: anastasiya_grivcova@mail.ru