

УДК 666.9-16

*О.В. Саввова^а, С.М. Логвінков^б, О.В. Бабіч^а, А.Р. Здорик^а***ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ ФАЗОВОГО СКЛАДУ МАГНІЙАЛЮМОСИЛІКАТНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ТЕРМІЧНОМУ ОБРОБЛЕННІ**^а Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»^б Харківський національний економічний університет ім. С. Кузнеця

Охарактеризовано актуальність розробки конкурентоспроможних високоміцних полегшених муліто-кордієритових склокристалічних матеріалів як навісних бронь-елементів для підвищення надійності захисту спеціальної техніки, яка експлуатується в умовах високих температур та механічних навантажень. Метою даної науково-практичної роботи є встановлення особливостей зміни фазового складу магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів при їх термічному обробленні, що дозволить вибрати оптимальні температурно-часові параметри термічного оброблення і синтезувати склокристалічні матеріали з високими теплофізичними параметрами. В роботі обґрунтовано вибір системи, каталізаторів кристалізації та модифікуючих компонентів для одержання високоміцних магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів на основі кристалічних фаз муліту та кордієриту. Синтезовано склади модельних стекел на основі системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в інтервалі температур 1550–1600°C та досліджено область склоутворення. Експериментально визначено залежність кристалізаційної здатності від вмісту та виду фазоутворюючих компонентів у складі скломатеріалів. Встановлено послідовність формування метастабільних кристалічних фаз і температурно-часові умови формування твердих розчинів на основі α -кордієриту та/або муліту. Виявлено фактори, які обумовлюють формування ситалізованої структури магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів в умовах низькотемпературного двостадійного термічного оброблення.

Ключові слова: високоміцні полегшені склокристалічні матеріали, фазовий склад, ситалізована структура, тверді розчини, кордієрит, муліт, броньелементи.

Вступ

В сучасних умовах магнійалюмосилікатні склокристалічні матеріали займають основне положення при створенні на їх основі засобів радіосупроводу в авіаційній, космічній і ракетній техніці, зокрема, антенних об'єктів, а також виробів радіолокаційних станцій (елементів фазообертачів, модулів керування решіток) [1]. Завдяки поєднанню високої механічної міцності та здатності поглинати та розсіювати ударні навантаження, вогнестійкості, хімічної стійкості, відносно низької щільності та невисокої вартості ситали на основі системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (M-A-S) є потенціальними кандидатами для створення матеріалів стійких до дії енергоруйнуючих факторів. Найявністю у структурі матеріалу еластичної скломатриці, яка забезпечує релаксацію термомеха-

нічних напруг і розсіювання енергії удару, дозволяє використовувати цей матеріал не тільки як здатний до руйнування ударника, але і як демпферний шар при створенні сучасної багатошарової броні [2].

Відомі кордієритові склокристалічні матеріали для локального та індивідуального захисту характеризуються високими механічними властивостями (твердість за Кнупом 1100; модуль пружності 150 ГПа; міцність на згин 229 МПа) [3]. Поряд з цим високі показники їх щільності ($\rho=3,1$ г/см³) та температурно-часові умови їх варіння ($T_b=1650^\circ\text{C}$) та термічного оброблення (I стадія – 900°C; II стадія – 1100–1200°C) не дозволяють одержати на їх основі високоміцні ситали зі зниженою вагою за енергозберігаючою технологією.

Тому на сьогоднішній день актуальною

задачею підвищення надійності захисту спеціальної техніки, яка експлуатується в умовах високих температур і механічних навантажень, є розробка складів конкурентоспроможних високоміцних полегшених муліто-кордієритових склокристалічних матеріалів для навісних бронееlementів.

Аналітичний огляд і формулювання задачі дослідження

Для склокристалічних матеріалів на основі системи М–А–S особливості формування структури обумовлені вмістом і складом аморфної вихідної склофази та температурно-часовими умовами термічного оброблення. Саме зміна складу метастабільних фаз, які утворюються при кристалізації скла до інтенсивної появи α -кордієриту та муліту, суттєво впливає на термічні та механічні властивості ситалів. Одним з ефективних шляхів підвищення функціональних властивостей склокристалічних матеріалів є модифікування їх хімічного складу, зокрема, за рахунок введення комбінованих каталізаторів кристалізації [4] та флюсуєчих компонентів [5].

Забезпечити наноструктурування магній-алюмосилікатних склокристалічних матеріалів в процесі термічного оброблення можливе за рахунок додавання до складу вихідного скла термодинамічно не співіснуючих компонентів та обмеження температури синтезу конкретними значеннями, що дозволить одержати високоміцні матеріали в умовах зниженої температури.

Так, авторами [6] встановлено, що ситали, які характеризуються значним вмістом V_2O_3 (10,0–30,0 мол.%) мають порівняно високі значеннями температурного коефіцієнта лінійного розширення ($\alpha \cdot 10^7$, град⁻¹ $\approx 17,0$ – $28,0$). Зниження вмісту V_2O_3 призводить до кристалізації в стеклах μ -кордієриту при температурі $\approx 1000^\circ\text{C}$ зі структурою високотемпературного кварцу, що суттєво знижує ТКЛР ситалів. В цілому наявність V_2O_3 у складі магній-алюмосилікатних стеккол призводить до фазового розділення скла та зниження інтенсивності кристалізації μ -кордієриту та X-фази.

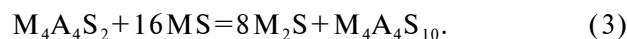
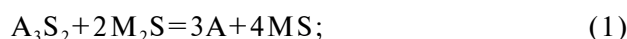
Аналіз впливу на структуру стеккол системи М–А–S заміни Al_2O_3 на V_2O_3 дозволяє встановити особливості кристалізації муліту в умовах високошвидкісного термічного оброблення [7]. Склокерамічне покриття на основі скла марки МУ9В (склад мас. %: 9MgO–3CaO–26Al₂O₃–53SiO₂) з вмістом 9 мас. % V_2O_3 було одержано за режимом термічного оброблення в області температур 1100–1190^oC впродовж 5 хв та характеризувалось розміром кристалів муліту >4 мкм.

Авторами [8] встановлено, що введення V_2O_3 до складу силікатних стеккол, одержаних за золь-гель технологією, дозволяє забезпечити розмір зерен муліту 0,5 мкм у широкому температурному інтервалі. Також наявність V_2O_3 у складі скло-матриці позначається на підвищенні швидкості розповсюдження звукових хвиль у матеріалі, яка, в свою чергу, визначає ступінь руйнування ударника.

Авторами [9] було досліджено зародкоутворення та кристалізацію кордієритвмісних стеккол в областях збагачених SiO₂ та Al₂O₃, склади яких знаходяться на діаграмі стану системи М–А–S уздовж лінії між кордієритом і мулітом в області первинної кристалізації муліту. Встановлено, що кристалізація скла складу еквівалентного 75 мас. % кордієриту і 25 мас. % муліту при 850^oC призводить до появи муліту в незначній кількості. Поява кристалів муліту розміром 70,0 нм, що утворилися на лінії уздовж області, збагаченої оксидом алюмінію, пов'язана з вторинним фазовим розділенням. Фаза μ -кордієриту розміром >0,2 мкм спостерігається при спіканні впродовж 10 год при 850^oC в області збагаченій кремнеземом. Полікристалічна структура μ -кордієрит-мулітової композиції з розміром зерен 30,0–50,0 нм може бути одержана шляхом спікання при 875^oC впродовж 7 год.

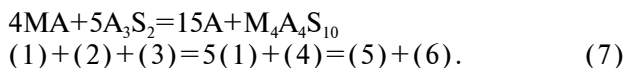
З метою забезпечення формування високоміцної ситалізованої структури шляхом еволюції фазового складу і структури муліто-кордієритових склокристалічних матеріалів в умовах їх термічного оброблення було проаналізовано дані, які надано авторами [10,11], щодо термічних перетворень в системі М–А–S.

В системі спостерігається можливість протікання трьох твердофазних реакцій обмінного типу, дві з яких (1), (3) зворотні в технологічно значимому інтервалі температур:



Надані реакції можуть спрягатися чотирма допустимими комбінаціями:





Здатність до термодинамічної стабільності кордієриту забезпечується в низькотемпературному інтервалі (до 1200 К) за реакцією (7), потім (до 1500 К) – за реакцією (6) та до плавлення за реакцією (3). В продуктах взаємодії (5) та (2) стехіометричний сапфірін в низькотемпературному інтервалі схильний до диспропорціонування на шпінель та кремнезем.

Отже, температура 1200 К є термічно значимою для термічної еволюції фазового складу матеріалів в системі М–А–S: наявність безлічі стаціонарних станів для реакцій (1)–(7); зворотність твердофазної реакції обмінного типу (1); термодинамічна невідповідність диспропорціонування стехіометричного сапфірину; зміна механізму диспропорціонування стехіометричного кордієриту на шпінель і кремнезем до 1500 К та на сапфірін і кремнезем при більш високій температурі [10,11]. Однак, в системі М–А–S не досліджено у повному обсязі вплив присутності склофаз та можливих додаткових оксидів на процеси перебігу реакцій.

Таким чином, встановлення особливостей зміни фазового складу магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів при їх термічному обробленні дозволить обрати раціональні температурно-часові умови термічного оброблення та синтезувати склокристалічні матеріали з високими теплофізичними параметрами, що і складо мету даної роботи.

Експериментальна частина

Рентгенофазовий аналіз виконували на установці «ДРОН–3М». Петрографічний аналіз здійснювали з використанням поляризаційного мікроскопа NU–2Е зі збільшенням до 1000 разів. Дослідження фазових перетворень в стеклах здійснювали за диференційними термогравіметричними кривими, які отримали на дериватографі Q–1500Д системи Paulik-Paulik-Erday.

Досягнення високої механічної та термічної міцності і вогнестійкості магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів доцільно реалізовувати за рахунок спрямованої низькотемпературної кристалізації скла за ліквідаційним механізмом зародкоутворення в умовах двостадійного термічного оброблення з утворенням кристалічних фаз муліту та α -кордієриту.

Для забезпечення тонкодисперсної структури розроблених матеріалів необхідно здійснювати термічне оброблення на стадії зародкоутворення в області низькотемпературної криста-

лізації (800–860°C). При низькотемпературній кристалізації скло автоматично «обирає» першими ті метастабільні кристалічні фази, які найбільш легко змочуються склою, і, як наслідок, найбільш міцно зв'язані зі склою [12]. З цієї метою було введено до складу вихідних матеріалів SeO_2 , який дозволить забезпечити протікання нуклеації та утворення кристалічних фаз в області більш низьких температур та зміцнити структуру матеріалів, TiO_2 і ZrO_2 – прискорити об'ємну кристалізацію скла, P_2O_5 та ZnO – сформувати тонкокристалічну взаємозв'язану структуру. При тривалих високотемпературних витримках відбувається перекристалізація в стабільні фази наявність яких дозволить забезпечити необхідні функціональні властивості склокристалічних матеріалів. Введення до складу K_2O дозволить суттєво знизити в'язкість скло розплаву та щільність скломатеріалу.

Для встановлення області існування вихідних стекол було обрано систему $K_2O-RO-RO_2-P_2O_5-R_2O_3-SiO_2$, в якій 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; SeO_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.

Згідно з правилом Ріхтера склади дослідних стекол були наведені до трьох основних оксидів. Теоретично дослідні склади стекол знаходяться у полі первинної кристалізації муліту (КСК-1, КСК-2, КСК-3, КСК-5, КСК-7, КСК-8, КСК-9 та КСК-10) та кордієриту (КСК-4, КСК-6) діаграми стану системи М–А–S.

В обраній системі синтезовано склади стекол серії КСК з використанням вітчизняних сировинних матеріалів в однакових умовах при 1550–1600°C в корундових тиглях в електричній печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену з поступовим охолодженням впродовж 12 год. Структура стекол після варіння є аморфною (КСК-1, КСК-2, КСК-4, КСК-5, КСК-6) та мікрогетерогенною (КСК-3, КСК-7, КСК-8, КСК-10). Склوماتеріал КСК-9 є повністю знепрозореним (рис. 1).

За вмістом та співвідношенням фазоутворюючих оксидів та модифікуючих добавок дослідні стекла було розділено на групи: I група – КСК-1, КСК-2, КСК-3, КСК-4, КСК-5, КСК-6, КСК-7; II група – КСК-8, КСК-9, КСК-10.

Результати та обговорення

Розглянемо детально особливості кристалізації дослідних стекол в низькотемпературній

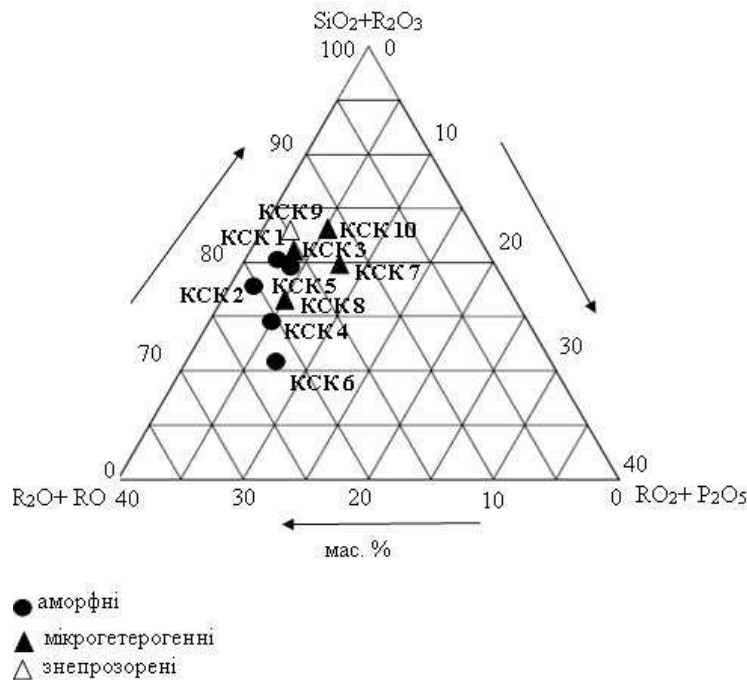


Рис. 1. Оксидний склад експериментальних стекел дослідної псевдопотрійної системи $(\text{SiO}_2+\text{R}_2\text{O}_3)-(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})-(\text{RO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$

області та вплив модифікуючих добавок (SrO , CaO , K_2O , B_2O_3) та каталізаторів кристалізації (ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , P_2O_5) на структуру матеріалів в процесі їх термічного оброблення.

Вплив модифікуючих добавок та каталізаторів кристалізації в дослідних стеклах визначає механізм ущільнення вихідного каркаса скломатриці [13]. Він полягає у вбудовуванні модифікуючих груп типу $[\text{RO}_x]$ до сиботаксичних об'єднань ближнього порядку і початку формування зародків нової кристалічної фази типу твердих розчинів вже після варіння при охолодженні розплаву.

Так, для вихідних стекел КСК-7, КСК-8, КСК-9 та КСК-10 з вмістом мас. %: MgO 9,0–11,0; Al_2O_3 27,0–30,0; SiO_2 50,0–53,0 та каталізаторів кристалізації $\Sigma(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{ZnO}, \text{P}_2\text{O}_5)=2,0-10,0$ мас. % після варіння характерною є мікрогетерогенна структура з наявністю тонких призм кристалів муліту сполучених у сноподібні агрегати, які є зародками кристалізації.

Присутність муліту в стеклах після варіння є передумовою для формування кордієриту. Швидкість кристалізації кордієриту, в першу чергу, залежить від кількості муліту, оскільки утворення центрів кристалізації прискорює кристалізацію муліту, а отже, і утворення кордієриту [11]. Однак, значний вміст кристалів муліту після варіння може привести до подальшого ук-

рупнення та зростання кристалів при термічному обробленні, і, як наслідок, розміщення структури та зниження механічних властивостей матеріалів.

Одержані матеріали серії КСК за керамічною технологією в умовах низькотемпературного термічного оброблення при температурах стадій ($T_{\text{ст}}$): I стадія – 800–850°C, 5 год; II стадія – 1050–1150°C, з тривалістю 5 год на кожній стадії, характеризуються об'ємною тонкодисперсною структурою. За даними петрографічного аналізу за характером основної кристалічної фази після термічного оброблення матеріали I групи – КСК-1, КСК-2, КСК-4, КСК-5, КСК-6, КСК-7 вміщують як основну кристалічну фазу тверді розчини на основі α -кордієриту; матеріали II групи – КСК-8, КСК-9 та КСК-10 вміщують в основному тверді розчини на основі муліту (табл. 1).

Температура початку кристалізації ($T_{\text{п.кр}}$) дослідних матеріалів на термограмах спостерігається в області температур 780–850°C (табл. 2). В якості первинної кристалічної фази низькотемпературної кристалізації при вказаних температурах спостерігаються кордієритові тверді розчини зі структурою високотемпературного кварцу, які ідентифікуються на дифрактограмах за дифракційним максимумом (0,332 нм), та підтверджуються на термограмах незначним ек-

Таблиця 1

Температури стадій термічної обробки та характеристика кристалічних фаз для дослідних матеріалів

Групи	Маркування	T _{ст}		Характеристика кристалічних фаз Вид та кількість, об. %
		I ст., °C	II ст., °C	
I	КСК-1	780	1050	α-кордієрит – 20; муліт – 10; шпінель – 25
	КСК-2	800	1100	α-кордієрит – 15; муліт – 5; кристобаліт – 5, шпінель – 5
	КСК-3	800	1150	α-кордієрит – 75; муліт – 5; корунд – 5
	КСК-4	800	1100	α-кордієрит – 40; муліт – 2; шпінель – 2; кварц, кристобаліт – сліди
	КСК-5	820	1100	α-кордієрит – 45; муліт – 10; кварц – 5
	КСК-6	800	1100	α-кордієрит – 25; муліт – 10; кристобаліт – 5
	КСК-7	780	1050	α-кордієрит – 30; муліт – 10
II	КСК-8	850	1150	муліт – 50; кристобаліт – 2
	КСК-9	850	1150	муліт – 70; кристобаліт – 2
	КСК-10	850	1150	муліт – 80; кристобаліт – 2

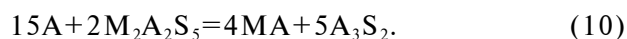
зотермічним ефектом при T_{кр1}. На відміну від стекол I групи, для яких вказана температура знаходиться в області 800–860°C, для стекол II групи підвищення вказаної температури T_{кр1}=900°C пов'язано зі значним вмістом оксиду алюмінію та магнію у їх складі і наявністю після варіння муліту. Подальше підвищення температури термічного оброблення до 960–1000°C для дослідних стекол приводить до формування твердих розчинів на основі шпінелі та α-кордієриту, при T_{кр2}. Це пояснюється тим, що муліт до 1087°C термодинамічно нестабільний за відношенням до силіманіту і кремнезему, а тому до 988°C проміжну фазу, яка передує муліту можна розглядати як джерело вільних катіонів силіцію, що прагнуть дифундувати переважно у бік шпінелі [10]. Інтенсивне зростання кристалів, які рівномірно розподілені в об'ємі та кристалізація залишкового скла, у тому числі перехід α-кварцу в α-кристобаліт, спостерігається при T_{кр3}=1050–1150°C. Для стекол I групи при вказаних температурах відбувається формування твердих розчинів на основі α-кордієриту за рахунок хімічної взаємодії α-кристобаліту та шпінелі за реакцією [1,14]:



Для стекол II групи спочатку з муліту утворюється кордієрит у результаті реакції (1000–1050°C):



який при підвищенні температури до 1150°C взаємодіє з глиноземом до утворення муліту та шпінелі за реакцією [10]:



Таблиця 2

Характеристичні температури на термограмах дослідних стекол

Групи	Маркування стекла	Характеристичні температури, °C				
		T _g	T _{п.кр}	T _{кр1}	T _{кр2}	T _{кр3}
I	КСК1	720	780	800	970	1050
	КСК4	700	800	860	990	1100
	КСК5	700	800	820	1000	1100
	КСК7	640	780	800	960	1050
II	КСК8	750	850	900	980	1150
	КСК10	760	850	900	990	1150

Про формування твердих розчинів свідчать дифрактограми розроблених склокристалічних матеріалів, які пройшли термічне оброблення за двостадійним режимом (рис. 2, табл. 1). Для усіх матеріалів спостерігається зміщення дифракційних максимумів оксидних сполук у бік менших кутів за відношенням до стандартних. У цьому випадку розчинення оксиду магнію відбувається зі збільшенням періоду ідентичності розчинника – оксиду алюмінію. Для матеріалів I групи формується евтектична система з твердими розчинами, оскільки на дифрактограмах залишаються зміщені лінії α-кордієриту, муліту і шпінелі. Для матеріалів II групи формується безперервний твердий розчин α-кордієриту в муліті, оскільки лінії d α-кордієриту зникають і фіксуються лише зміщені дифракційні максимуми муліту.

За даними рентгенофазового та петрографічного аналізу (рис. 2, табл. 1) у структурі сте-

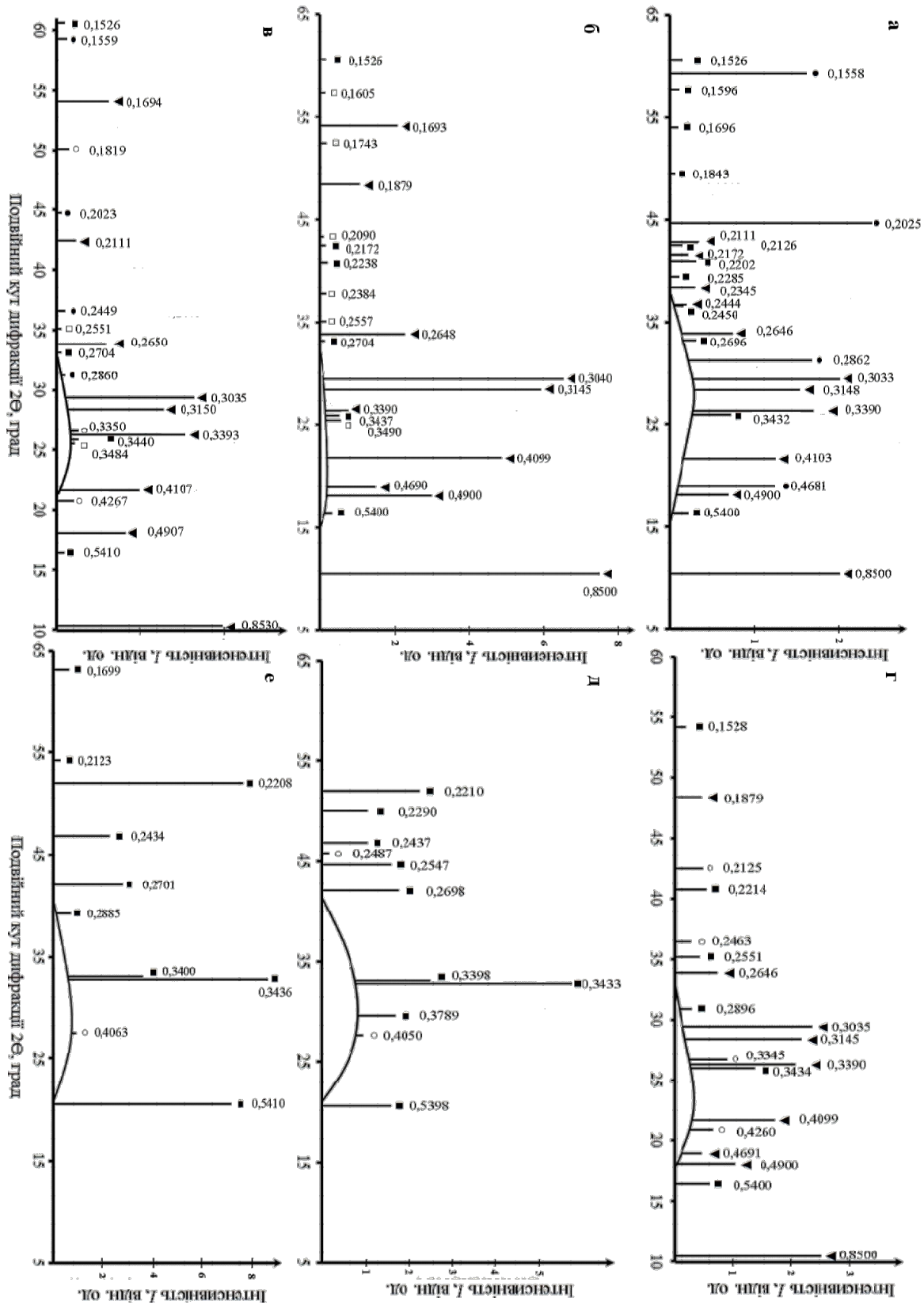


Рис. 2. Штрих-діаграми дослідних склокристалічних матеріалів: а – КСК-1; б – КСК-3; в – КСК-4; г – КСК-6; д – КСК-8; е – КСК-10

Characteristic features of the transformation of phase composition in magnesium aluminum silicate glass ceramic materials under thermal processing

кол при термічному обробленні не фіксується сапфірин, який термодинамічно нестабільний (від 1087 до 1217°C) і диспропорціонує на шпінель і кремнезем. Це свідчить про швидкість проходження реакції (5) за участю сапфірину і є надзвичайно важливим для організації структури матеріалів. Кордієрит у всіх реакціях при підвищенні температури є лише реагуючою фазою на відміну від корунду та муліту, які виступають і як реагуючі фази і як продукти реакції. Тому для усіх матеріалів після термічного оброблення присутні фази твердих розчинів муліту у різній кількості: для матеріалів I групи 5–10 об.%; для матеріалів II групи 50–80 об.%. Для склокристалічного матеріалу КСК-1 з вмістом $\Sigma(\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)=85,0$ мас.%, зниження температури II стадії термічного оброблення до 1050°C та утворення за реакцією (8) α -кордієриту поряд зі значним вмістом шпінелі пов'язано з вмістом модифікуючих добавок $\Sigma(\text{CaO}, \text{K}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3)=12,5$ мас.% (рис. 2,а).

Зменшення вмісту $\Sigma(\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)=80,0$ мас.% та підвищення вмісту вказаних модифікуючих добавок до 17,5 мас.% при збереженні вмісту TiO_2 2,5 мас.% у складі КСК-2 (аналогічному для КСК-1) позначається на зниженні його кристалізаційної здатності та формуванні структури скла з вмістом як основної кристалічної фази α -кордієриту за реакцією (8) при 1100°C. Підвищення вмісту $\Sigma(\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)=93,0$ мас.% та зниження $\Sigma(\text{CaO}, \text{K}_2\text{O})=4,0$ мас.% для КСК-3 позначається на інтенсифікації процесу кристалізації твердих розчинів на основі α -кордієриту при 1150°C до 75 об.% (рис. 2,б).

Для дослідних матеріалів КСК-4 (рис. 2,в) та КСК-5 підвищення вмісту каталізаторів кристалізації $\Sigma(\text{TiO}_2, \text{CeO}_2, \text{ZnO})=5,5-6,0$ мас.% та модифікуючих компонентів $\Sigma(\text{CaO}, \text{K}_2\text{O}, \text{SrO})=5,0-7,5$ мас.% за рахунок вмісту фазоутворюючих компонентів декілька знижує температуру II стадії термічного оброблення до 1100°C при порівнянні з КСК-3, однак, значно позначається на зменшенні вмісту кристалічної фази у їх складі після термічного оброблення. Для матеріалів КСК-6 (рис. 2,г) та КСК-7 подібна тенденція зберігається і при загальному збільшенні вмісту каталізаторів кристалізації $\Sigma(\text{TiO}_2, \text{ZnO}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{ZrO}_2)=10,0-12,0$ мас.% за рахунок фазоутворюючих і модифікуючих компонентів.

Для матеріалів II групи КСК-8 (рис. 2,д), КСК-9, КСК-10 (рис. 2,е) на загальний вміст кристалічної фази після двостадійного термічного оброблення впливає зниження вмісту та

виду каталізаторів кристалізації: від $\Sigma(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)=14$ мас.% для матеріалу КСК-8 до $\text{TiO}_2=6,0$ мас.% для КСК-9. Додаткове введення каталізаторів кристалізації $\Sigma(\text{CeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5)=2,5$ мас.% та $\text{B}_2\text{O}_3=2,0$ мас.% до складу склокристалічного матеріалу КСК-10 позначається на появі значної кількості зародків кристалів на I стадії термічного оброблення при температурі 850°C та протікання об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла вже при 1150°C впродовж 5 год на кожній стадії.

При аналізі схеми структурно-фазової релаксації до термічних навантажень кордієритових твердих розчинів з урахуванням змін у їх кристалічних решітках, складеної автором [11], визначено, що в області температур термічного оброблення 1050–1100°C характерним є формування лабільних твердих розчинів з наявністю гексагонального $\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_{10}$. Для розроблених склокристалічних матеріалів температурна область формування вказаних твердих розчинів зміщена у бік більш низьких температур і знаходиться в межах 1000–1050°C. Це пов'язано зі зменшенням температури протікання процесу зародкоутворення в дослідних стеклах. Тоді як за вказаною схемою при температурах 862–987°C характерною є аморфна структура з реалізацією механізму зародкоутворення $\text{M}_4\text{A}_{4(y+0,25x)}\text{S}_{10(1-x)}$. Для розроблених матеріалів вказаний процес спостерігається вже при 780–850°C. Це призводить до кристалізації первинної кристалічної фази вже при 800–900°C та наступному формуванні твердих розчинів при температурах 1050–1150°C.

Зниження температури зародкоутворення є важливим фактором формування зміцненої структури за рахунок ефекту ендотаксикації. Це може визначатися перебудовою типу кристалічних структур при фазовому розпаді їх лабільних складів за спінодальним механізмом [11].

Формування ситалізованої структури для склокристалічного матеріалу КСК-10 з наявністю твердих розчинів на основі муліту в умовах низькотемпературної кристалізації на стадії зародкоутворення дозволяє розраховувати на забезпечення високих міцнісних властивостей та знижену щільність, необхідних для досягнення високих експлуатаційних характеристик полегшених навісних бронееlementів.

Висновки

За результатами аналізу накопиченого досвіду у напрямі створення високоміцних склокристалічних матеріалів на основі магнійалюомосилікатних склокристалічних матеріалів встановлена перспективність їх використання при ство-

ренні бронееlementів. Обґрунтовано вибір системи, каталізаторів кристалізації та модифікуючих компонентів для одержання високоміцних магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів на основі муліту та кордієриту. Синтезовано склади модельних стекол в області температур 1550–1600°C та досліджено область склоутворення.

Проаналізовано особливості зміни фазового складу магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів при термічному обробленні, які полягають у протіканні процесу зародкоутворення (780–850°C); формуванні кордієритових твердих розчинів зі структурою високотемпературного кварцу (800–900°C) та шпінелі і α -кордієриту (970–1000°C); утворення твердих розчинів на основі α -кордієриту при взаємодії α -кристобаліту, шпінелі та муліту (1050–1100°C); формуванні муліту з α -кордієриту (1100–1150°C).

Виявлено фактори, які обумовлюють формування тонкодисперсної ситалізованої структури в умовах низькотемпературного двостадійного термічного оброблення (варка 1550°C, 6 год; I стадія 850°C, 5 год; II стадія 1150°C, 5 год): вміст фазоутворюючих оксидів $\Sigma(\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)=89,0$ мас.%; тип та вміст каталізаторів кристалізації $\Sigma(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5)=6,0$ мас.% та модифікуючих добавок $\Sigma(\text{SrO}, \text{B}_2\text{O}_3)=5,0$ мас.%.

Отримані результати можуть бути використані при розробці складів захисних високоміцних склокристалічних матеріалів, які експлуатуються в умовах високих механічних і термічних навантажень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Влияние ZrO₂ на фазовые превращения при синтезе кордиеритовых ситаллов* / М.В. Воропаева, М.А. Кучина, Л.А. Орлова, Л.А. Алексеева // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. – Т.28. – № 8. – С.21-24.
2. *Перспективні напрямки розробок склокристалічних матеріалів на основі системи MgO–Al₂O₃–SiO₂* / О.В. Савова, Г.К. Воронов, Л.С. Кураш, А.Р. Здорик // *Вісник НТУ «ХП»*. – Харків: НТУ «ХП». – 2016. – № 22 (1194). – С.166-170.
3. *Pat. 5060553, USA, IPC^s F41 H5/04. Armor materials* / Ronald W. Jones; Ceramic Developments (Midlands), Ltd. – № 474080; appl. 10.11.1987; publ. 29.10.1991.
4. *Weaver D.T., Van Aken D.C., Smith J.D. The role of TiO₂ and composition in the devitrification of near-stoichiometric cordierite* // *J. Mater. Sc.* – 2004. – Vol. 39, No. 1 – P. 51 – 59.
5. *Kranold R., Lemche U. Primary phase formation in a MgO–Al₂O₃–SiO₂+ZrO₂/TiO₂ glass ceramic* // 18th Int. Congr. Glass, San Francisco, Calif., ICG 18 Meet. Cuide. – Westerville, Ohio. – 1998. – P.59.
6. *Исследование процесса кристаллизации стекол системы MgO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃ для синтеза кордиеритовых ситаллов* / Меликсетян Л.Е., Кумкумаджян Е.В., Макунян Г.Г. Князян Н.Б. / *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2015. – № 5 (31). – С.112-116.
7. *Torres F.J., de Sola E. R., Alarcón J. Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass–ceramic glazes for floor-tiles* // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – Vol.352. – No. 21-22. – P.2159-2165.
8. *Seong-Hyeon Hong, Gary L. Messing Mullite Transformation Kinetics in P₂O₅-, TiO₂-, and B₂O₃-Doped Aluminosilicate Gels* // *Journal of the American Ceramic Society*, 1997. – Vol.80. – No. 6. – P.1551-1559.
9. *Crystallization behavior of cordierite-based glass with excess SiO₂ and Al₂O₃ at initial stage* / Yong-Bai Son, Chong-Hee Kim, Sung-Do Jang, Jun Liu, Mehmet Sarikava // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol.33. – Part 1. – No 2. – P.1101-1108.
10. *Принципы наноструктурирования и высокотемпературного упрочнения материалов в многокомпонентных оксидных системах* / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Г.Н. Шабанова и др. // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2010. – Т.11. – № 3. – С.723-732.
11. *Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография*. – Харьков: ХНЭУ, 2013. – 247 с.
12. *Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах: научное издание* / Ин-т химии силикатов АН СССР; ред.: Н.А. Торопов, Е.А. Порай-Кошиц. – М.; Л.: Наука, 1965. – 259 с.
13. *Шиманская А.Н., Левицкий И.А. Особенности формирования титансодержащих глазурных покрытий плиток для полов* // *Стекло и керамика*. – 2016. – № 3. – С.24-30
14. *Легостаева Н.В. Механизм образования кордиеритоподобных фаз в керамике с использованием Савинских магнезитов* // *Вестник Иркутского государственного технического университета*, 2012. – № 9 (68). – С. 189-195.

Надійшла до редакції 06.12.2017

CHARACTERISTIC FEATURES OF THE TRANSFORMATION OF PHASE COMPOSITION IN MAGNESIUM ALUMINUM SILICATE GLASS CERAMIC MATERIALS UNDER THERMAL PROCESSING

O.V. Savvova^a, *S.M. Logvinkov*^b, *O.V. Babich*^a, *A.R. Zdorik*^a

^a National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

^b Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Kharkiv, Ukraine

The paper characterizes the topical issue of the development of competitive high-strength lightweight mullite-cordierite glass-crystalline materials as hinged armor elements for increasing the reliability of the protection of special equipment which is exploited under conditions of high temperatures and mechanical loads. The aim of this work is to establish the characteristics of the change in the phase composition of magnesium aluminum silicate glass ceramic materials under heat treatment; this will allow selecting the optimum temperature-time conditions for the heat treatment and synthesizing glass ceramic materials with enhanced thermal parameters. The work substantiates the choice of a system, crystallization catalysts and modifying components to obtain high-strength magnesium aluminum silicate glass ceramic materials based on crystalline phases of mullite and cordierite. The compositions of model glasses based on MgO–Al₂O₃–SiO₂ system in the temperature range of 1550 to 1600°C were synthesized and the area of glass formation was investigated. The dependence of the crystallization ability on the content and the type of phase-forming components in glass materials is experimentally determined. A sequence of the formation of metastable crystalline phases and temperature-time conditions for the formation of solid solutions based on α-cordierite and/or mullite is established. The factors are revealed that determine the formation of the glassceramic structure of magnesium aluminum silicate glass ceramic materials under the conditions of low-temperature two-stage thermal treatment.

Keywords: high-strength light glass crystalline materials; phase composition; glassceramic structure; solid solutions; cordierite; mullite; armored elements.

REFERENCES

1. Voropaeva M.V., Kuchina M.A., Orlova L.A., Alekseeva L.A. Vliyaniye ZrO₂ na fazovye prevrashcheniya pri sinteze kordieritovykh sitallov [The effect of ZrO₂ on the phase transformation during the synthesis of cordierite ceramics]. *Uspehi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2014, vol. 28, no. 8, pp. 21-24. (in Russian).
2. Savvova O.V., Voronov H.K., Kurash L.S., Zdoryk A.R. Perspektivni napryamky rozrobok sklokystalichnykh materialiv na osnovi systemy MgO–Al₂O₃–SiO₂ [Promising directions of the development of glass ceramics on the basis of the MgO–Al₂O₃–SiO₂ system]. *Visnyk NTU «KhPI»*, 2016, no. 22 (1194), pp. 166-170. (in Ukrainian).
3. Jones R.W., *Armor materials*. Patent US, no. 5060553, 1991.
4. Weaver D.T., Van Aken D.C., Smith J.D. The role of TiO₂ and composition in the devitrification of near-stoichiometric cordierite. *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, pp. 51-59.
5. Kranold R., Lemche U., Primary phase formation in a MgO–Al₂O₃–SiO₂+ZrO₂/TiO₂ glass ceramic. *Proceedings of the 18th Int. Congr. Glass*, Westerville, Ohio, 1998. 59 p.
6. Meliksetjan L.E., Kumkumadzhan E.V., Makunjan G.G. Knjazjan N.B. Issledovanie protsessa kristallizatsii stekol sistema MgO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃ dl'ya sinteza kordieritovykh sitallov [Study of the crystallization process of glasses in the system MgO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃ for the synthesis of cordierite ceramics]. *Trudy Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN*, 2015, no. 5 (31), pp. 112-116. (in Russian).
7. Torres F.J., de Sola E.R., Alarcon J. Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass–ceramic glazes for floor-tiles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, pp. 2159-2165.
8. Hong S.-H., Messing G.L. Mullite transformation kinetics in P₂O₅-, TiO₂-, and B₂O₃-doped aluminosilicate gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, pp. 1551-1559.
9. Son Y.-B., Kim C.-H., Jang S.-D., Liu J., Sarikava M., Aksay I.A. Crystallization behavior of cordierite-based glass with excess SiO₂ and Al₂O₃ at initial stage. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 33, no. 2, part 1, pp. 1101-1108.
10. Logvinkov S.M., Semchenko G.D., Shabanova G.N. Printsypy nanostrukturirovaniya i vysokotemperaturnogo uprochneniya materialov v mnogokomponentnykh oksidnykh sistemakh [Principles of nanostructuring and high temperature hardening materials in multicomponent oxide systems]. *Fizika i Khimiya Tverdogo Tila*, 2010, vol. 11, no. 3, pp. 723-732. (in Ukrainian).
11. Logvinkov S.M., *Tverdogaznye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki* [Solid-phase exchange reaction in ceramic technology]. HNJeU Publishers, Khar'kov, 2013. 247 p. (in Russian).
12. Toropov N.A., Poraj-Koshic E.A., *Strukturnye prevrashcheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh* [Structural transformations in glasses at elevated temperatures]. Institute of silicates chemistry Publishers, Moscow, 1965. 259 p. (in Russian).
13. Shimanskaja A.N., Levickij I.A. Osobennosti formirovaniya titansoderzhashchikh glazumykh pokrytii plitok dl'ya polov [Features of formation of the titanium-containing glaze coatings tiles for floors]. *Steklo i Keramika*, 2016, no. 3, pp. 24-30. (in Russian).
14. Legostaeva N.V. Mehanizm obrazovaniya kordieritopodobnykh faz v keramike s ispol'zovaniem Savinskikh magnetitov [The mechanism of formation cordierite phases in ceramics using the Savinsky magnetite]. *Vestnik Irkutskogo Gosudarstvennogo Tehnicheskogo Universiteta*, 2012, no. 9 (68), pp. 189-195. (in Russian).