

Вплив структури літій-силікатних стекол на механічні властивості високоміцних прозорих склокристалічних матеріалів

О. В. Саввова¹, В. Л. Топчий, О. В. Бабіч, Р. О. Бєляков

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, Україна

¹ savvova_oksana@ukr.net

Установлено перспективність розробки високоміцних прозорих склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію для захисту оптичних систем у взаємозв'язку з особливостями їх структури. Сформульовано основні критерії синтезу прозорих ситалів, розроблено модельні стекла в системі $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ зі співвідношенням $SiO_2/Li_2O = 4,0$ та склокристалічні матеріали на їх основі в умовах двостадійної низькотемпературної короткотривалої термічної обробки у виробничих умовах. Досліджено механізм формування структури і фазового складу склокристалічних матеріалів на основі модельних стекол при термічній обробці. Суть механізму полягає в утворенні нуклеаторів метасилікату літію у формі сферолітів, ріст яких обмежується через фазовий розподіл скла, подальшому збільшенні голкоподібних кристалів метасилікатів літію та їх перекристалізації у кристали дисилікату літію чіткого псевдокубічного габітусу у вигляді перехрещених голок у кількості 50 об.%, які формують поширову структуру у формі дендритних гілок. Показано, що певна кристалографічна орієнтація кристалів дисилікату літію впливає на зниження розкиду даних щодо пружних характеристик матеріалу та забезпечує модуль Юнга до 307 ГПа, міцність при стиску до 650 МПа та ударну в'язкість до 5,5 кДж/м². Установлено, що формування ситчасної замкненої блочної структури на основі пластинчастих кристалів дисилікату літію розміром $\approx 0,4$ мкм забезпечує високі міцнісні властивості розробленого матеріалу, світлопропускання у видимій частині спектра та дозволяє використовувати його як основу при одержанні прозорих бронеситалів для захисту оптичних приладів військової техніки. Дослідження балістичної стійкості розробленого ситалу і порівняння його фізико-хімічних властивостей з такими відомими прозорими керамічними бронематеріалами свідчать про доцільність створення високоміцних склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію для одержання прозорих бронеелементів із метою локального захисту від високошвидкісної механічної дії.

Ключові слова: склокристалічні матеріали, структура, дисилікат літію, механічні властивості, оптичні системи.

Вступ. На сьогодні потенціал використання прозорих ситалів (слокристалічних матеріалів) як кулестійких матеріалів зростає у зв'язку з їх унікальною здатністю поєднувати важкосумісні механічні властивості: високі твердість, модуль пружності, в'язкість руйнування з низькою щільністю та, що дуже важливо, технологічністю і низькою вартістю. Забезпечення високих механічних властивостей ситалів, що визначає балістичну ефективність бронеелемента, досягається завдяки наявності у їх структурі високоміцних кристалічних фаз, зокрема сподумену (модуль Юнга 146 ГПа, твердість за Моосом 6,75, міцність при стиску 218 МПа) та шпінелі (модуль Юнга 293 ГПа, твердість за Моосом 8, міцність при стиску 480 МПа) [1]. Однак високі температури синтезу вказаних ситалів впливають на підвищення їх вартості, що обмежує їх використання як змінних елементів для захисту оптичних систем. У зв'язку з цим актуальною є проблема розробки технологічних високоміцних прозорих матеріалів, які будуть задовольняти зростаючі потреби науки та техніки у створенні надійних захисних прозорих бронеелементів. Розробка високоміцних прозорих склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію дозволить вирішити питання

впровадження технологічних невагтисних матеріалів із високими експлуатаційними характеристиками для захисту оптичних систем спеціальної техніки. Це складне завдання може бути вирішено за умови раціонального вибору і проектування склокристалічних матеріалів та забезпечення ефективного управління їх властивостями завдяки наявності високоупорядкованої дисипативної структури на етапі варіння і термообробки.

Характерною особливістю структури ситалів, зокрема, на основі літій-силікатних стекел є формування взаємозв'язаної наноструктури на етапі зародкотворення шляхом спрямованої кристалізації в процесі низькотемпературної термічної обробки [2]. Поряд із цим наявність еластичної скломатриці у структурі ситалів забезпечує релаксацію напруг та розсіяння енергії удару. Часто крихкі матеріали, такі як ситали, виявляють кращу захисну дію, аніж можна було б очікувати з простих розрахунків проходження ударної хвилі.

Важливе значення для балістичних характеристик матеріалу має саме хвильова картина, яка визначає швидкість поширення хвильової напруги у перешкоді. Чим більша різниця в швидкості поширення звукової хвилі в матеріалі снаряду і в бронематеріалі, тим сильніше буде зруйнований снаряд [3]. Відомо, що кількість хвильових пробігів, у свою чергу, залежить від розміру зерна матеріалу [4]. Чим дрібніші зерна у структурі матеріалу, тим частіше на шляху ковзних дислокацій зустрічаються бар'єри на кордоні зерен і тому потрібні більш високі напруги для пластичної деформації матеріалу вже на її початкових стадіях. Після досягнення певної критичної величини кристалів у більшості випадків відбувається зменшення показників цих характеристик, що свідчить про ефективність використання наноматеріалів, зокрема скломатеріалів, в умовах високошвидкісних вражаючих факторів.

Залежність швидкості розповсюдження ударних хвиль у структурі нано- та субкристалічних скломатеріалів від параметра пошкодження зумовлена високою концентрацією міжкристалічної фази, яка, на відміну від кристалічної фази, має масову щільність та ефективне значення модуля Юнга [5]. Нанокристалічні матеріали мають високі демпферні властивості, оскільки через різницю між модулями пружності самих зерен і граничних шарів пружні коливання поширюються неоднорідно й істотно розсіюються.

Дослідження структури ситалів у взаємозв'язку з їх механічними властивостями є важливою матеріалознавчою задачею на шляху до створення ефективних прозорих бронематеріалів із високою проникаючою здатністю, що і визначає актуальність даної роботи.

Постановка задачі та методика дослідження. Метою даної роботи є вивчення впливу структури літій-силікатних склокристалічних матеріалів на їх механічні властивості. При дослідженні структури скломатеріалів використовували взаємодоповнюючі методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3М); електронно-мікроскопічний (растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-101А), петрографічний (оптичний мікроскоп NU-2E). Твердість за Віккерсом (HV , ГПа) та показник тріщиностійкості (в'язкість руйнування) (K_{1c} , МПа \cdot м $^{1/2}$) визначали за допомогою твердоміра ТМВ-1000 та розраховували за формулами, наведеними раніше [6]. Міцність при стиску (σ_c , МПа) і вигині (σ_b , МПа) визначали згідно з ГОСТ 8462-85, ударну в'язкість (KCU , кДж/м 2) – згідно з ГОСТ 11067-2013 (EN1288-1:2000). Щільність матеріалів (ρ , кг/м 3) вимірювали за методом гідростатичного зважування в толуолі. Модуль пружності (E , ГПа) матеріалів досліджували з використанням приладу “Звук-107” методом визначення резонансної частоти коливань із відносною похибкою $\pm 0,2\%$ за формулами

$$E = f_n^2 L^2 \rho;$$

$$f_n = n \frac{c_{зв}}{2L},$$

де n – число гармоніки, $n = 2$; L – довжина зразка; $c_{зв}$ – швидкість звуку.

Методика проведення експериментальних досліджень. Необхідною умовою одержання прозорих ситалів є забезпечення розміру кристалів ≤ 400 нм та відповідності між показниками заломлення кристалів та склофази. Втрати світла внаслідок його розсіяння повинні бути мінімальними, тому кількість кристалічної фази в прозорих ситалах має становити не більше 50 об.%.
Прозорі ситали було синтезовано на основі літій-силікатних стекол серії СЛ, до складу яких входили фазоутворюючі (Li_2O , SiO_2), склоутворюючі (Al_2O_3 , B_2O_3), модифікуючі (K_2O , CaO , SrO , MgO) компоненти та каталізатори кристалізації (P_2O_5 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Sb_2O_3 і фториди) з визначеним вмістом (табл. 1) для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей матеріалів.

Т а б л и ц я 1

Хімічний склад модельних стекол серії СЛ

| Показники | Вміст компонентів у складах стекол, мас.% | | | | | | | | | | | |
|--|---|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| | СЛ1 | СЛ2 | СЛ3 | СЛ4 | СЛ5 | СЛ6 | СЛ7 | СЛ8 | СЛ9 | СЛ10 | СЛ11 | СЛ12 |
| $\Sigma \text{Li}_2\text{O}$, SiO_2 | 72 | 62 | 82,8 | 85 | 73 | 75 | 75 | 82 | 80 | 75 | 66,5 | 75 |
| $\Sigma \text{Na}_2\text{O}$, K_2O | 11,52 | 11,52 | 2,2 | – | 2 | – | 2 | – | 2 | 2 | 2 | 1 |
| ΣCaO , SrO , MgO | – | – | – | 3 | – | 2 | 3,5 | 8 | – | – | 3 | 3 |
| $\Sigma \text{Al}_2\text{O}_3$, B_2O_3 | 2 | 5 | 4,5 | 6 | 5 | 7 | 8 | 10 | 3 | 8 | 5 | 6 |
| $\Sigma \text{P}_2\text{O}_5$, ZnO | 7,48 | 7,48 | 2,5 | 4 | 2 | 4 | 4 | – | 5 | 3 | 3 | 3 |
| ΣZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 | – | 5 | – | 0,5 | 11 | 5,5 | 7,5 | – | 10 | 12 | 10,5 | 10,5 |
| $\Sigma \text{La}_2\text{O}_3$, Sb_2O_3 | – | – | – | – | 5 | 2 | – | – | – | – | – | 1,5 |

Стекля зварювали в лабораторних умовах в інтервалі температур 1250...1550°C в корундових тиглях із подальшим охолодженням на металевому листі.

Проведені попередні дослідження структури та властивостей ситалів, отриманих в умовах двостадійної термічної обробки (I стадія – 600...630°C, 30 хв; II стадія – 800...900°C, 5...15 хв), свідчать про те, що завдяки наявності тонкодисперсних кристалів дисилікату літію LS_2 (45 об.%) і β -сподумену (5 об.%), рівномірно розподілених в об'ємі склокристалічного матеріалу СЛ12 в кількості 50 об.%, забезпечуються високі механічні властивості розробленого ситалу оптимального складу: $HV = 8,74$ ГПа; $K_{1c} = 3,1$ МПа \cdot м^{1/2}.

В ДП “Ізюмський приладобудівний завод” проведено варіння літій-силікатного скла СЛ12 в електричній печі в стекритовому (висококремнеземний склад, розроблений на цьому заводі) горщику за температури 1250°C протягом 26 годин за наступним режимом: витримка горщика в діапазоні температур 20...1270°C, 3,5 годин, зниження температури до 1250°C, 0,5 годин; варіння скломаси: засипка шихти, 3,0 годин; бурління скломаси, 1 година, далі її перемішували кварцовою мішалкою, 1 година; охолодження скломаси: зниження температури від 1200 до 500°C, 0,5 годин та від 500 до 20°C, 15,5 годин.

Для запобігання різкому термічному удару отриманих зразків скломасу відливали в попередньо підігріту до 450°C форму. При температурі зразків 420°C форму поміщали на 30 хв у лабораторну піч відпалу, в камері якої була ідентична температура. Термообробку зразка матеріалу СЛ12 проводили за наступним режимом: I стадія – 630°C, 30 хв; II стадія – 850°C, 5 хв.

Результати експерименту та їх обговорення. Дослідження структури скла СЛ12 при термічній обробці за характеристичних температур дозволило встановити наступний процес формування та росту кристалів дисилікату літію. Структура скла після варіння є неоднорідною: на загальному фоні нанонеоднорідної структури спостерігаються окремі ізольовані краплі (рис. 1,*а*), які сформовані на основі сиботаксичних груп кристалів метасилікату літію (LS). Ефективне обмеження розміру кристалів шляхом гальмування процесу росту сферолітів при підвищенні температури відбувається завдяки фазовому розподіленню скла в області температур 550...600°C. При підвищенні температури після термічної обробки до 630°C цікавим є факт подальшого об'єднання сферолітів в окремі угруповання у вигляді хреста (рис. 1,*б*). При температурі термообробки 820°C спостерігається формування кристалів дисилікату літію (LS₂) чіткого псевдокубічного габітусу у вигляді перехрещених голок (рис. 1,*в*). При подальшому підвищенні температури до 850°C кристали об'єднуються та формують дендритні гілки (рис. 1,*г*), які армують сітку скла. Для дослідного ситалу характерним є високий ступінь досконалості текстури, оскільки більшість дендритних гілок орієнтована в одному напрямку росту по відношенню до загальної кількості кристалів.

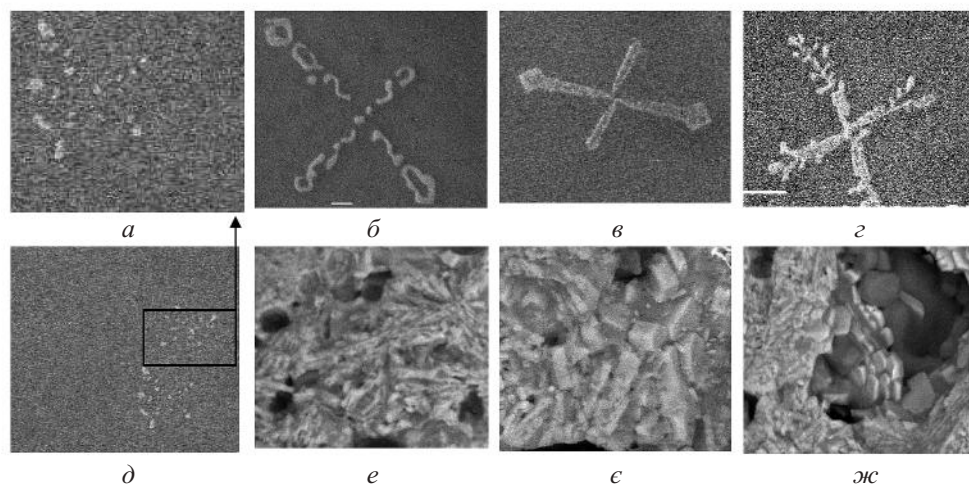


Рис. 1. Мікрофотографії формування кристалів дисилікату літію в структурі склокристалічного матеріалу СЛ12 після варіння (*а*) і термічної обробки при температурах 630 (*б*), 820 (*в*) і 850°C (*г*), а також текстури цього матеріалу після варіння (*д*) і термічної обробки при температурах 630 (*е*), 820 (*е*) і 850°C (*ж*).

В об'ємі структури ситалу СЛ12 на основі скупчень сферолітів 0,20...0,25 мкм (рис. 1,*д*) при температурі 630°C формуються голкоподібні кристали LS (рис. 1,*е*), які орієнтовані в одному напрямку. При підвищенні температури до 820°C спостерігається значна кількість кристалів чіткого псевдокубічного габітусу (рис. 1,*е*), які за температури 850°C формують однонаправлену пошарову структуру на основі пластинчастих кристалів LS₂ розміром приблизно 0,4 мкм (рис. 1,*ж*).

Відомо, що для кубічних кристалів максимальний модуль Юнга має місце при тектурі <111>, мінімальний – при <100> [7]. При формуванні оптимальної текстури <111> модуль Юнга в площині листа може сягати 280 ГПа [8].

Для склокристалічного матеріалу СЛ12, який отримано за двостадійним режимом термічної обробки, формування досконалої оптимальної текстури <111> підтверджується на дифрактограмі наявністю основного рефлексу 3,581 зі 100%-ною інтенсивністю (рис. 2). У даному випадку значна кількість кристалів, що має даний

Т а б л и ц я 2

Характеристики розробленого ситалу та відомих прозорих керамічних матеріалів для броньового захисту [9]

| Характеристика | Ситал СЛ-12 | Сапфір | ALON | Шпінель |
|---|-------------|-----------|-----------|-----------|
| Щільність, кг/м ³ | 2378 | 3970 | 3690 | 3590 |
| Модуль пружності, ГПа | 307 | 344...386 | 315...334 | 260...277 |
| Усереднене значення міцності при вигині, МПа | 320 | 350...742 | 228...380 | 184...241 |
| Коефіцієнт інтенсивності напруг, МПа · м ^{1/2} | 3,1 | 3,0...3,5 | 2,4 | 1,7 |
| Твердість за Кнупом, ГПа | – | 16...19 | 14...18 | 12...15 |
| Твердість за Віккерсом, ГПа | 8,74 | – | – | – |
| Коефіцієнт пропускання видимого світла, % | 72 | 75...82 | 82...85 | 76...82 |
| Температура плавлення, °С | 1250 | 2040 | 2150 | 2135 |

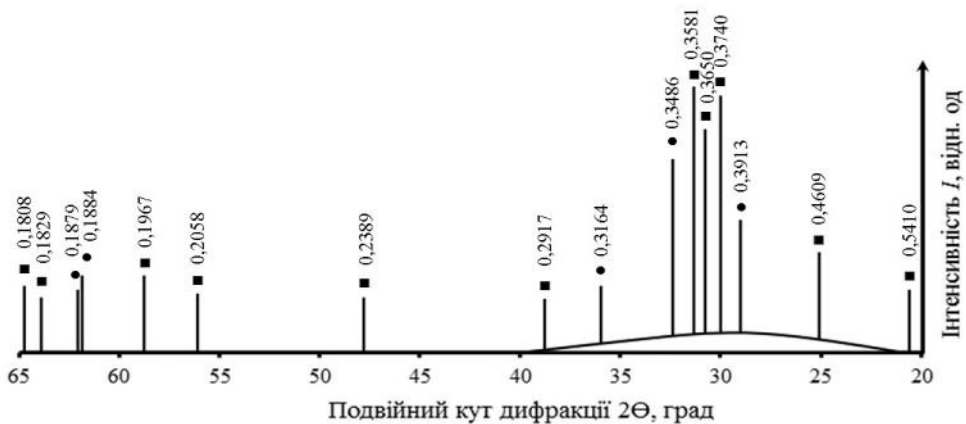


Рис. 2. Дифрактограма склокристалічного матеріалу СЛ12.

напрямок росту по відношенню до загальної кількості кристалів, підвищує ступінь орієнтації текстури матеріалу та призводить до збільшення показників міцності при стиску до 650 МПа та ударної в'язкості до 5,5 кДж/м², які визначають живучість броні при обстрілі. Високе значення модуля Юнга (307 ГПа) для розробленого ситалу СЛ12 зумовлено саме визначеною орієнтованою текстурою зразка на мікроскопічному рівні. Переважна кристалографічна орієнтація кристалів дисилікату літію впливає на зниження розкиду даних за пружними властивостями та підвищення їх значень; інтеркристалітний характер руйнування розробленого ситалу визначає можливість енергопоглинання.

Формування вказаної текстури з розміром кристалів ≤ 400 мкм дозволяє забезпечити світлопропускання матеріалу у видимій частині спектра 72% та свідчить про перспективність використання вказаного матеріалу для захисту оптичних приладів від високошвидкісного механічного впливу.

Порівняння характеристик розробленого ситалу з відомими прозорими керамічними бронематеріалами показує, що за міцнісними характеристиками та світлопро-

пусканням він поступається сапфіру практично лише твердістю (табл. 2). Однак вагоме зниження його щільності при порівнянні зі щільністю аналогічної пластини на основі сапфіру дозволяє знизити вагу бронееlementів приблизно в 1,7 раза при збереженні захисних властивостей. Важливим аспектом ефективного впровадження розробленого елемента є його зменшена вартість за рахунок зниження температури синтезу та спрощення технології.

Проведені балістичні випробування показують, що розроблений склокристалічний матеріал на основі дисилікату літію витримав обстріл гострокінцевою кулею БЗ патрона 7,62×39 мм зі сталевим термозміцненим осердям у сталевій оболонці гвинтівкового набою (гвинтівка СВД) за вимогами STANAG 4569. Впровадження цього матеріалу дозволить підвищити конкурентоспроможність вітчизняних прозорих бронематеріалів та забезпечити показники їх характеристик на рівні світових аналогів.

Висновки

1. Установлено перспективність розробки склокристалічних літій-силікатних матеріалів для захисту оптичних систем спеціальної техніки.

2. В умовах низькотемпературного варіння розроблено склад модельних стекел на основі літій-силікатного скла з використанням каталізаторів кристалізації (P_2O_5 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Sb_2O_3 і фториди); на основі модельних стекел синтезовано склокристалічні матеріали при двостадійній короткотривалій низькотемпературній термічній обробці; оптимізовано склад склокристалічного матеріалу.

3. У виробничих умовах відтворено склад, структуру, властивості склокристалічного матеріалу та розроблено технологічні параметри його одержання.

4. Досліджено закономірності формування структури склокристалічного матеріалу та встановлено вплив ступеня досконалості текстури на міцнісні й пружні властивості матеріалу.

5. Показано, що високоміцний прозорий склокристалічний матеріал має високі експлуатаційні характеристики і може бути використаний при розробці ефективного бронееlementа для захисту оптичних приладів наведення та спостереження від високошвидкісної механічної дії.

Резюме

Установлена перспективність разработки высокопрочных прозрачных стеклокристаллических материалов на основе дисиликата лития для защиты оптических систем во взаимосвязи с особенностями их структуры. Сформулированы основные критерии синтеза прозрачных ситаллов, разработаны модельные стекла в системе $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ с соотношением $SiO_2/Li_2O = 4,0$ и стеклокристаллические материалы на их основе в условиях двустадийной низкотемпературной кратковременной термической обработки в производственных условиях. Исследован механизм формирования структуры и фазового состава стеклокристаллических материалов на основе модельных стекел при термической обработке. Суть механизма заключается в образовании нуклеаторов метасиликата лития в форме сферолитов, рост которых ограничивается из-за фазового разделения в стекле, дальнейшем росте иглообразных кристаллов метасиликата лития и их перекристаллизации в кристаллы дисиликата лития четкого псевдокубического габитуса в виде скрещенных игл в количестве 50 об.%, которые формируют послонную структуру в форме дендритных ветвей. Показано, что определенная кристаллографическая ориентация кристаллов дисиликата лития влияет на снижение разброса данных по упругим свойствам материала и обеспечивает модуль Юнга до 307 ГПа, прочность при сжатии до 650 МПа и ударную вязкость до 5,5 кДж/м². Установлено, что формирование сетчатой замкнутой блочной

структуры на основе пластинчатых кристаллов дисиликата лития размером $\approx 0,4$ мкм обеспечивает высокие прочностные свойства разработанного материала, светопропускание в видимой части спектра, что позволяет использовать его в качестве основы при получении прозрачных бронеситаллов для защиты оптических приборов военной техники. Исследование баллистической стойкости разработанного ситалла и сравнение его физико-химических свойств с таковыми известных прозрачных керамических бронематериалов свидетельствуют о целесообразности создания высокопрочных стеклокристаллических материалов на основе дисиликата лития для получения прозрачных бронезащитных элементов с целью локальной защиты от высокоскоростного механического воздействия.

1. Петроченков Р. Г. Композиты на минеральных заполнителях. В 2 т. М.: Изд-во МГУ, 2005. 331 с.
2. Savvova O., Babich O., Kuriakin M., et al. Investigation of structure formation in lithium silicate glasses on initial stages of nucleation. *Functional Materials*. 2017. **24**, No. 2. P. 311–317.
3. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования. Под ред. В. А. Григоряна, И. Ф. Кобылкина, В. М. Маринина, Е. Н. Чистякова. М.: Изд. РадиоСофт, 2008. 406 с.
4. Гаршин А. П., Кулик В. И., Нилов А. С. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности. *Новые огнеупоры*. 2016. № 4. С. 53–67.
5. Скрипняк В. А., Скрипняк Е. Г. Сдвиговая прочность нанокристаллических и субмикрокристаллических материалов в ударных волнах. *Физ. мезомеханика*. 2004. **7**, ч. 1. С. 297–300.
6. Savvova O. V., Babich O. V., Voronov G. K., and Ryabinin S. O. High-strength spodumene glass-ceramic materials. *Strength Mater.* 2017. **49**, No. 3. P. 479–486.
7. Кукса Л. В., Клименко В. И. Формирование матрицы упругих свойств конструкционных материалов с учетом текстуры. *Изв. ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении*. 2008. Вып. 2, № 10 (48). С. 123–126.
8. Пат. 2426801 РФ, МПК C21D9/42, C21D8/02. Способ термомеханической обработки листовой броневой стали. М. В. Сильников, Е. Ф. Сильникова, Н. М. Сильников. Оpubл. 20.08.2011. Бюл. № 23.
9. *The Science of Armour Materials*. Ed. Ian G. Crouch. Duxford: Woodhead Publishing, 2016. 754 p.

Поступила 08.02.2018