

Investigation of the thermal properties of protective lithium aluminum silicate glass-ceramic materials

O.V. Savvova (ORCID ID 0000-0001-6664-2274), V.L. Topchyi (ORCID ID 0000-0001-7878-478X),
S.A. Riabinin (ORCID ID 0000-0003-2972-8540)

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2, Kirpichova St., Kharkiv, 61002, Ukraine
Тел. +380577076600
E-mail: savvova_oksana@ukr.net

Article info: received 03.10.2018, revised 04.10.2018, accepted 09.10.2018

Savvova, O.V., Topchyi, V.L., Riabinin, S.A. (2018) Investigation of the thermal properties of protective lithium aluminum silicate glass-ceramic materials 3(40), doi: 10.26909/csl.3.2018.5

The main directions of the development of lithium aluminum silicate glass-ceramic materials have been analyzed and the prospects of introduction in the military field for protective heat resistant armored elements used in the conditions of high-speed mechanical loads and exposure to high temperature have been established. The purpose of this scientific and practical work is to study the thermal properties of lithium aluminum silicate glass-ceramic materials. Model lithium aluminum silicate glasses have been developed and glass-ceramic materials based on them have been synthesized. The influence of the structure of the developed glass-ceramic materials on their coefficients of linear thermal expansion is investigated and the determining effect of the phase composition on the thermal properties is established.

It was established that the base factor in determining the influence of phase composition on the temperature coefficient of linear expansion of research materials is the presence and content of β -spodumene in their composition. An important condition for the formation of a defectless glass-ceramic material is to ensure the reduction of microstresses at the phase boundaries due to the formation of solid solutions, characterized by values of CTE approximate to the glass phase. According to the relative elongation curves of the studied materials, were determined important characteristic temperatures necessary for the heat treatment process: glass transition temperature and dilatometric softening temperature.

The use as the elements of individual armor protection, developed glass-ceramic materials, will reduce the thermal shock that occurs on impact of missile with armored material, which will allow to be used them as materials for armored elements. Ensuring the fire resistance of the developed glass-ceramic materials determines their ability to withstand, without destroying, to the action of an open flame.

Key words: protective glass-crystalline materials, β -spodumene, lithium disilicate, temperature coefficient of linear expansion, elements of individual armor protection, fire resistance, lithium aluminum silicate materials.

Дослідження термічних властивостей захисних літійалюмосилікатних склокерамічних матеріалів

О.В. Саввова, В.Л. Топчий, С.О. Рябінін

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна

Проаналізовано основні напрямки розробок літійалюмосилікатних склокерамічних матеріалів та встановлено перспективність впровадження у військовій галузі в якості захисних термостійких бронееlementів, які експлуатуються в умовах високошвидкісних механічних навантажень та дії високої температури. Метою даної науково-практичної роботи є дослідження термічних властивостей літійалюмосилікатних склокерамічних матеріалів. Досліджено вплив структури розроблених склокерамічних матеріалів на їх температурний коефіцієнт лінійного розширення та встановлено визначальний вплив фазового складу на термічні властивості. Розроблено модельні літійалюмосилікатні стекла та синтезовано склокерамічні 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, що дозволить їх застосовувати в якості матеріалів для бронеелементів.

Вступ

Стрімкий розвиток науки та техніки в області технології склокерамічних матеріалів суттєво розширює їх області застосування з урахуванням аспектів енерго- та ресурсозбереження та екологічних факторів при їх виробництві та експлуатації [1]. Створення нових видів склокерамічних матеріалів пояснюється необхідністю розробки принципово нових функціональних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями, зокрема, високою ударо- та термостійкістю.

Для України важливістю актуальної проблеми створення нових захисних матеріалів значно зростає в останній час у зв'язку з веденням бойових дій. На сьогодні відомі керамічні бронееlementи: карбід кремнію, корунд, сапфір, шпінель, оксинітрид алюмінію характеризуються достатнього складною технологією виробництва та високою вартістю [2]. Тому для захисту спеціального обладнання необхідним є пошук нових матеріалознавчих підходів, у напрямку розробки надійних ударостійких бронеелементів зі зниженою вартістю, щільністю та високою технологічністю. Ефективним рішенням цієї проблеми є створення бронеелементів з високою ударо- та вогнестійкістю на основі склокристалічних матеріалів, які одержують в умовах низькотемпературної термічної обробки з використанням вітчизняної сировини.

Забезпечення високої балістичної стійкості для захисних матеріалів досягається за рахунок їх високої механічної та термічної міцності. Так, високі значення твердості та ударної в'язкості дозволяють забезпечити довговічність бронеелементів при обстрілі (екстремальні умови) та експлуатаційну життєздатність в умовах низькошвидкісного удару (наприклад, піщана буря, удар каміння); висока термо- та вогнестійкість – визначає здатність до дії відкритого полум'я [3].

Досягнення вказаних вимог може бути реалізовано шляхом забезпечення високої структурної міцності склокерамічних матеріалів за рахунок вибору необхідного складу вихідних композицій стеклокераміки та формування в них в процесі низькотемпературної термообробки нано- та мікроструктури на основі високоміцних кристалічних сполук. Формування високоміцної ситалізованої структури з наявністю β -сподумену або дисилікату літію може бути досягнуто в склокерамічних матеріалах на основі літійгіалюмосилікатних стеклокерамік за рахунок протікання тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла [4, 5].

Відомі захисні склокерамічні матеріали на основі систем літійалюмосилікатних стеклокерамік дозволяють їх використовувати як захисні ударостійкі бронееlementи для захисту легкоброньованої техніки, так і для оглядових вікон споруд та транспортних засобів [6, 7]. Однак, їх високі температури синтезу, значна тривалість термічної обробки та невисокі термо-механічні характеристики обмежують їх широке застосування, як змінних захисних елементів.

Вирішенням цієї задачі є створення механічно- та термостійких склокерамічних матеріалів, які відрізнятимуться від існуючих аналогів значно меншою вартістю за рахунок зниження температури синтезу і оптимізації технологічного процесу та використання вітчизняної сировини та матимуть високі показники фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик.

Матеріали та методи дослідження

Метою даної роботи є дослідження термічних властивостей літійалюмосилікатних склокерамічних матеріалів.

Наявність кристалічної фази в дослідних літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалах після термообробки було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Відносне подовження матеріалу при нагріванні ($\Delta t_H - t_K$) визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі. Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) розраховували для кожного температурного інтервалу $t_H - t_K$ за формулою (1), де t_H – початкова температура зразку, °С або температура приміщення; t_K – кінцева температура зразку, °С при початковій довжині зразку l_H , (мм), абсолютному подовженню його $\Delta l_H - t_K$, (мм) та поправці до приладу K , ($\mu \cdot \text{мм}^{-1}$):

$$\alpha_{t_H-t_K} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_H-t_K} + K \cdot l_H}{1000 \cdot (t_K - t_H) \cdot l_H} \quad (1)$$

Відносне подовження матеріалу, яке виражене в відсотках, при тих же значеннях t_H , t_K , l_H , $\Delta l_H - t_K$ та K розраховували за формулою (2):

$$\Delta_{t_H-t_K} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_H-t_K} + K \cdot l_H}{10 \cdot l_H} \quad (2)$$

Вогнестійкість склокерамічних матеріалів визначали за ДСТУ Б В.1.1-4-98.

Експериментальна частина. В якості склоутворювача було обрано літійалюмосилікатну систему та синтезовано стекла в області наступних концентраційних меж, мас. %: $R_2O \Sigma (K_2O, Li_2O) - 7,0 - 17,0$; $RO \Sigma (CaO, SrO, MgO, ZnO) - 1,0 - 8,0$; $ZrO_2 - 0 - 12,0$; $CeO_2 - 0 - 0,5$; $R_2O_3 - \Sigma (Al_2O_3, B_2O_3) - 1,5 - 9,0$; $Sb_2O_3 - 0 - 1,5$; $P_2O_5 - 0 - 3,0$; $SiO_2 - 60,0 - 67,0$. В даній області було синтезовано модельні стекла серії СЛ з маркуванням СЛ 7, СЛ 8, СЛ 9, СЛ 10, СЛ 11, СЛ 12 зі співвідношенням $SiO_2 / Li_2O = 4,0$ та з маркуванням СП-10 зі співвідношенням $SiO_2 / Li_2O = 8,6$. Стекла були зварені при $1250 - 1450$ °С в однакових умовах в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі.

Для забезпечення підвищеної термостійкості склофази до її складу вводять оксиди цинку, цирконію, титану, які при певному вмісті вбудовуються у структуру скла і зміцнюють її [8]. Модифікуючі добавки SrO, MgO, CaO введені для регулювання термічних характеристик залишкової склофази й кристалічної фази.

Введення оксидів алюмінію та бору, які локалізовані у тетраедри, до складу скломатеріалів створює умови для утворення єдиного алюмоборосилікатного каркасу, що позначається на підвищенні хімічної стійкості матеріалів та зниженні їх ТКЛР [8]. Формування стекел зі стійкою структурою може бути реалізовано при одночасному введенню оксидів бору та фосфору за рахунок близьких значень іонних радіусів ($P^{5+} - 0,34$ нм та $B^{3+} - 0,2$ нм) [9].

Оксиди алюмінію, бору та фосфору також виконують важливу роль в процесі фазоутворення в дослідних стеклах. Дія Al_2O_3 та B_2O_3 на кристалізацію стекел визначається їх складом і базується на здатності підвищувати або відповідно знижувати в'язкість скломаси. Введення P_2O_5 сприяє розділенню системи на дві рідкі фази. Вбудовуючись у сітку скла, P_2O_5 створює умови розриву зв'язків Si–O–Si, оскільки вимога електронейтральності визначає подвійний зв'язок іона фосфору з киснем. Така зміна зв'язків у сітці скла сприяє виділенню фосфорвмісних груп при визначених температурних умовах ще на стадії розплаву [1].

Ведення оксиду стибію до складу дослідних матеріалів зі ступенем кристалічності не менше 40 об. % дозволяє сформувати структуру залишкової склофази за участю оксидів силіцію, алюмінію, бору, фосфору та стибію. Оскільки сила зв'язків Sb–O істотно менша за сили зв'язків інших склоутворювачів, пружні властивості залишкової склофази знижуються, нанокристали, які утворилися, виявляються розташованими в більш пластичній матриці. Ці обставини обумовлюють значну стабільність коефіцієнту розширення склокерамічних матеріалів на основі дослідних стекел в широкій області температур [10].

Результати та їх обговорення

Термічні властивості розроблених склокерамічних матеріалів визначаються складом та вмістом кристалічної фази та склофази. Сумарний ТКЛР полікристалічного матеріалу є усередненою величиною як результат алгебраїчного додавання ТКЛР різних фаз, що складають цю систему. Мікронапруги на межах фаз внаслідок розходження їхніх ТКЛР або анізотропії розширення однієї фази, яка перебуває в полікристалічному тілі, можуть викликати утворення небезпечних мікротріщин [1]. Тому важливою умовою формування бездефектного склокерамічного матеріалу є забезпечення зниження мікронапруг на межах фаз внаслідок формування твердих розчинів, які характеризуються значеннями ТКЛР наближеними до склофази.

Зважаючи на виключний вплив процесу формування структури дослідних літійалюмосилікатних скла матеріалів на ТКЛР, було встановлено особливості їх кристалізації при термічній обробці.

За результатами попередніх досліджень встановлено, що визначальним фактором забезпечення низьких значень ТКЛР ($\alpha = (20,78 - 25,2) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹) модельних стекел серії СП (система $R_2O - LiF - CaF_2 - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$, де $R_2O - Na_2O, Li_2O, K_2O$; $RO - CaO, MgO, ZnO$; $RO_2 - ZrO_2, TiO_2, SnO_2, CeO_2, MnO_2$; $R_2O_3 - Al_2O_3, B_2O_3$) поряд з вмістом у їх структурі оксидів цинку, цирконію та бору є кристалізація β -сподумену в процесі термічної обробки у кількості 50 – 80 об. % при вмісті оксиду літію в межах 6,0 – 8,0 мас. % [11].

Для дослідних літійалюмосилікатних стекел серії СЛ, які розміщені в області збагаченій оксидом літію (15 мас. %), при вмісті оксиду алюмінію ≈ 2 мас. % процеси фазоутворення протікають у напрямку формування силікатів літію (метасилікату літію (LS) та дисилікату літію (LS_2)), які характеризуються високими значеннями ТКЛР.

Встановлено, що після одностадійної термічної обробки для дослідних стекел СЛ 7, СЛ 9, СЛ 11 та СЛ 12 спостерігається кристалічна фаза LS при температурах $650 \div 700$ °С, яка при підвищенні температур до $750 \div 850$ °С перекристалізовується у LS_2 . Для скла СЛ 10 внаслідок введення значного вмісту $ZrO_2 = 12$ мас.% температура кристалізації LS_2 в область більш високих температур. Для скла СЛ 8 внаслідок підвищення вмісту у їх складі SiO_2, SrO та MgO при температурі 900 °С поряд з основною кристалічною фазою LS_2 (40 об. %) спостерігається наявність муліту (10 об. %), що позитивно позначиться на механічних та термічних властивостях матеріалу на його основі.

В цілому інтенсивний ріст кристалічної фази дисилікату літію у процесі термічної обробки при-

зводить до зниження значень ТКЛР для стекол серії СЛ завдяки включенню оксиду літію до складу кристалічної фази (табл. 1). Завдяки цьому ТКЛР скло фази знижується і компенсує високі значення ТКЛР кристалічної фази LS_2 ($\alpha=105 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$). Тому збільшення вмісту кристалічної фази LS_2 більше 50 об. % для матеріалів СЛ 7, СЛ 9 та СЛ 10 призводить до підвищення значень їх ТКЛР; наявність LS_2 50 об. % для стекол СЛ 11 та СЛ 12 – до зниження значень ТКЛР. Для стекла СЛ 12 та СЛ 8 наявність кристалічної фази β -сподумену, або муліт у кількості 5 та 10 об. % відповідно дозволяє суттєво знизити їх ТКЛР (табл. 1).

Визначальним фактором забезпечення низьких значень ТКЛР для скла СП-10 поряд з вмістом у

його структурі оксидів цинку, цирконію та бору є кристалізація β -сподумену.

Забезпечення відповідних значень ТКЛР для склокерамічних матеріалів СЛ-12 та СП-10 дозволить знизити термоудар, який виникає при зіткненні снаряду з бронематеріалом та попередити його руйнування.

За кривими відносного подовження $\Delta l/l$, % дослідних матеріалів були визначені важливі характеристичні температури необхідні для режиму термообробки: температура склування (T_g), та дилатометрична температура розм'якшення ($T_{дил}$), які знаходяться в межах відповідно 420 – 480 та 510 – 560 °С (рис. 1).

З урахуванням проведених попередніх досліджень механічних властивостей стекол серій СЛ

Таблиця 1.

Зміна ТКЛР для дослідних стекол при підвищенні температури обробки та значення температури склування та дилатометричної температури розм'якшення для різних типів стекол

Діапазон температур	СЛ - 7	СЛ - 8	СЛ - 9	СЛ - 10	СЛ - 11	СЛ - 12	СП - 10
25-100	163,68	111,39	134,26	111,39	136,97	97,50	13,13
25-200	134,35	83,15	111,47	104,75	104,59	73,89	12,22
25-300	106,70	74,72	89,90	80,67	83,70	79,29	11,42
25-400	85,47	60,10	77,73	73,26	69,87	64,34	11,71
25-500	94,75	67,32	89,74	88,45	69,75	62,53	20,83
25-600	–	–	–	–	–	–	–
T_g	420	460	420	480	430	450	440
$T_{дил}$	510	520	520	560	550	550	545

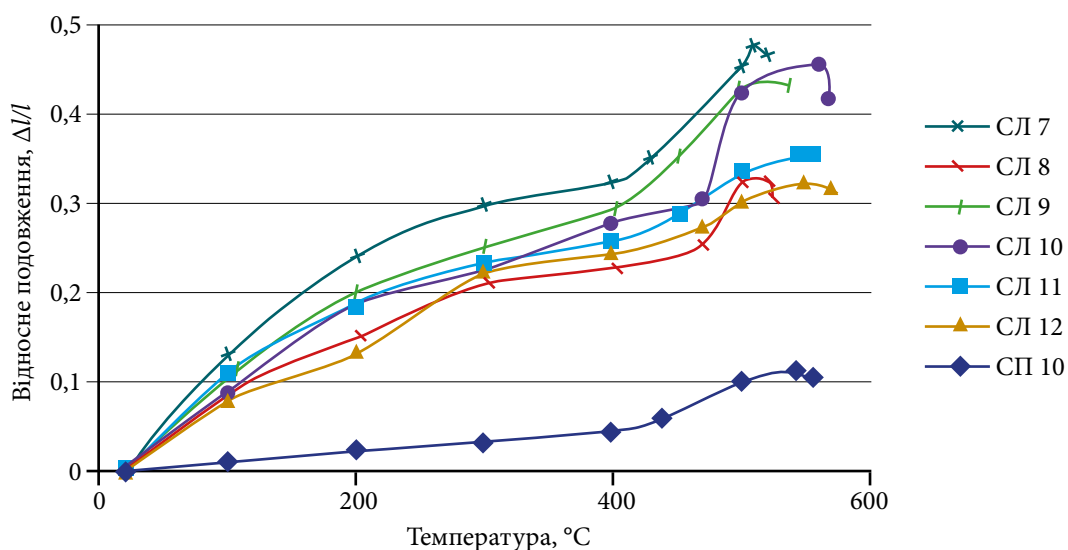


Рис. 1. Залежність відносного подовження від температури

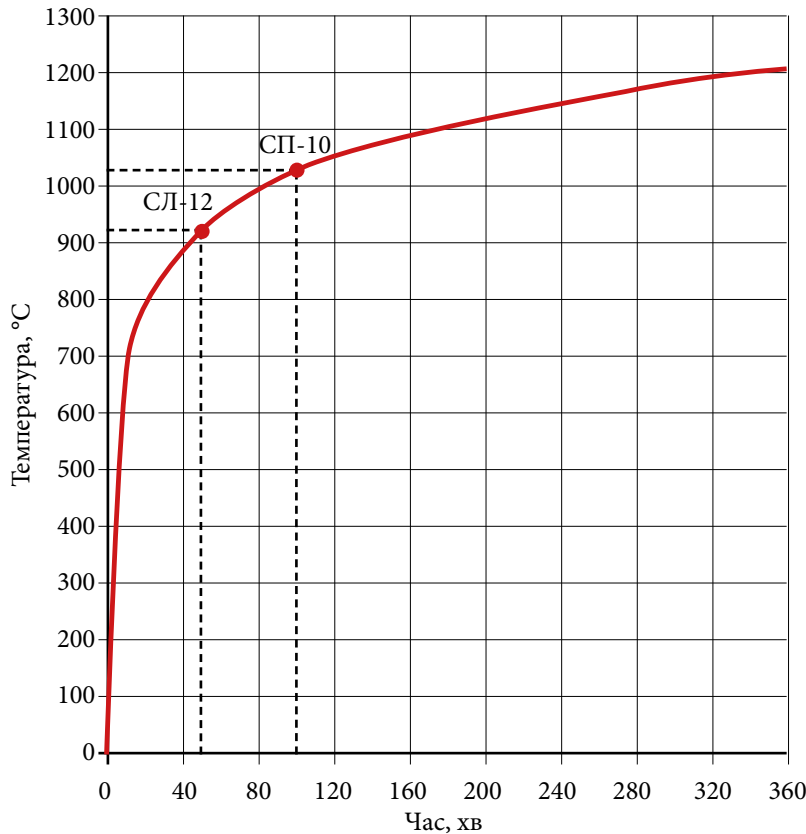


Рис. 2. Вогнестійкість розроблених склокерамічних матеріалів

та СП встановлено, що для склокерамічних матеріалів СЛ-12 та СП-10 забезпечення твердості за Віккерсом $HV = 8,74; 8,90$ ГПа, та в'язкості руйнування $K_{IC} = 3,1; 3,4$ МПа·м^{1/2} відповідно дозволить використовувати їх при розробці захисних високоміцних матеріалів у складі композиційних броне елементів [12, 13].

Забезпечення вогнестійкості склокерамічних матеріалів, яка складає для СЛ-12 $RE 45$ (h) та для СП-10 – $RE 90$ (h) (рис. 2) визначає здатність їх протистояти без руйнування дії відкритого полум'я.

Висновки

Встановлено перспективність використання літійалюмосилікатних склокерамічних матеріалів при створенні надійних броне елементів.

Досліджено вплив структури розроблених склокерамічних матеріалів на їх температурний коефіцієнт лінійного розширення та встановлено визначальний вплив фазового складу на термічні властивості.

Встановлено, що формування високоміцної ситалізованої структури розроблених склокерамічних матеріалів на основі дисилікату літію та β -сподумену дозволяє забезпечити їх високі тер-

мічні ($\alpha \cdot 10^7 = 62,53; 20,83$ град⁻¹, вогнестійкість $RE 45$ (h); $RE 90$ (h)) та механічні (твердість за Віккерсом $HV = 8,74; 8,90$ ГПа, в'язкість руйнування $K_{IC} = 3,1; 3,4$ МПа·м^{1/2}) дозволить їх ефективно використовувати в умовах бойових дій для швидкої та якісної заміни захисних бронеелементів внаслідок вогнепального та осколкового ураження обладнання та техніки.

References

1. Структура та властивості склокристалічних матеріалів: монографія / Л.Л. Брагіна, О.В. Саввова, О.В. Бабіч, Ю.О. Соболев. – Харків: ООО «Компанія СМІТ». – 2016. – 253 с.
2. Григорян, В.А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / В.А. Григорян, И.Ф. Кобылкин, В.М. Маринин, Е.Н. Чистяков; под ред. В.А. Григоряна. – М.: Изд. РадиоСофт. – 2008. – 406 с.
3. The Science of Armour Materials / Edited by Ian G. Crouch. – Duxford: Woodhead Publishing. – 2016. – 754 p.
4. Savvova, O. Development of glass-ceramic high-strength material for personal armor protection elements / O. Savvova, L. Bragina, G. Voronov, Y.

- Sobol, O. Babich, O. Shalygina, M. Kuriakin // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, No.2 – P.214 - 219. – doi:10.23939/chcht11.02.214.
5. *Khalilev, V.D.* Improvement of Lithium-Aluminosilicates Glass Composition for Production of High-Strength Glass Ceramics / V.D. Khalilev, N.V. Suzdal' // Glass and Ceramics. – 2004. – Vol. 61, Issue 1/2. – P. 42 – 43.
6. Pat. 4473653, USA, IPC³ C03C3/22. Ballistic-resistant glass-ceramic and method of preparation / Rudoi B.L. – B.L. Rudoi. – № 408114; appl. 16.08.1982; publ. 25.09.1984.
7. Пат. 2176624, РФ, МПК⁷ C03C10/04; C03C10/16; F41H1/02. Стеклокерамика, способ ее получения и защитная конструкция на ее основе / Меркулов Ю.Ю. – Ю.Ю. Меркулов. – № 2001108284/03; заявл. 29.03.2001; опубл. 10.12.2001.
8. *Яцишин, Й.М.* Технологія скла у трьох частинах: Ч.1. Фізика і хімія скла: Підручник. – Львів: Видавництво «Бескид Біт». – 2008. – 204 с.
9. *Брагіна, Л.Л.* Технологія емали и защитных покрытий / Под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ ХПИ; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ). – 2003. – 484 с.
10. Pat. 2015246843, USA, IPC³ C03C 10/009, C03B 32/02, A61C 5/10, A61C 13/01. Lithium disilicate glass-ceramic, method for production thereof and use thereof / Durschang B.; Probst J.; Thiel N.; Bibus J.; Vollmann M.; Schusser U.; FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR Förderung der angewandten Forschung e. V.; VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH&Co. KG; DeguDent GmbH. – № 14/586229; appl. 30.12.2014; publ. 03.09.2015.
11. Розробка захисних склокристалічних матеріалів на основі літійалюмосилікатних стекол / О.В. Саввова, Г.К. Воронов, О.В. Бабіч, А.О. Гривцова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія:Інноваційні дослідження в наукових працях студентів. – Харків.: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 44(1153). – С. 85 - 88.
12. *Savvova, O.* High-strength spodumene glass-ceramic materials / O. Savvova, O. Babich, G. Voronov, S. Ryabinin // Strength of materials. – Vol. 49, № 3 (2017). – P. 488 – 495.
13. *Саввова, О.В.* Інноваційні напрямки розробки високоміцних прозорих склокристалічних матеріалів захисної дії / О.В. Саввова, О.В. Бабіч, В.Л. Топчий, С.О. Рябінін / Наука і оборона. – № 3/4. – 2017. – С. 73 – 78.