

УДК 666.266.6

*О.В. Саввова^а, В.Л. Топчий^а, Ю.О. Смирнова^а, Д.В. Петров^б***ВПЛИВ В'ЯЗКОСТІ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ОПТИЧНО ПРОЗОРИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДИСИЛІКАТУ ЛІТІЮ В ПРОЦЕСІ ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ**^аНаціональний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»^бДержавне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод»

У статті надано огляд існуючих прозорих високоміцних матеріалів, що використовуються для прозорої броні, та показано актуальність створення нових менш вартісних і більш технологічних на основі ситалів. Вивчення літературних даних дозволило обрати в якості перспективних прозорі склокристалічні матеріали на основі дисилікату літію завдяки їх високим експлуатаційним і технологічним властивостям. Показано, що відомі прозорі ситали або мають доволі тривалий режим їх одержання, або характеризуються недостатніми значеннями міцності та термостійкості, тому метою роботи стало дослідження взаємозв'язку між в'язкістю та кристалізаційною здатністю в процесі нагріву для визначення оптимальних режимів термічної обробки та формування необхідної структури матеріалу на основі дисилікату літію. Встановлено, що поява та ріст кристалів метасилікату літію у дослідних літійсилікатних стеклах обраного хімічного складу поблизу значення в'язкості $10^{9,5}$ Па·с приводить до формування тонкодисперсної об'ємно закристалізованої структури з вмістом дисилікату літію та β -сподумену у кількості 50 об.% в них за умов двостадійного низькотемпературного короткотривалого термічного оброблення. Формування ситалізованої структури розроблених склокристалічних матеріалів дозволяє забезпечити високі механічні ($HV=8740$ МПа, $K_{IC}=3,1$ МПа·м^{1/2}), термічні та оптичні (світлопроникність 72%) властивості прозорих ситалів на їх основі. Одержані результати можуть бути використані при проектуванні та розробці прозорих високоміцних склокристалічних матеріалів для захисту спеціальної техніки.

Ключові слова: прозорі склокристалічні матеріали, дисилікат літію, в'язкість, структура, термічне оброблення.

Вступ

Актуальною задачею є створення нових склокристалічних матеріалів, які здатні витримувати високошвидкісні механічні навантаження (наприклад, кулі) та матимуть достатню оптичну прозорість для огляду території місцевості ведення бойових дій. Розробка та впровадження таких матеріалів дозволить підвищити ефективність експлуатації військової техніки при використанні сучасної зброї.

На даний час для захисту різних оптичних систем, включаючи сенсори, дуже добре себе зарекомендувала прозора броня на основі шпінелі ($MgAl_2O_4$). Це пов'язано з тим, що поряд з високою міцністю, шпінельна кераміка характеризується високою пропускну здатністю, починаючи від ультрафіолетових променів

(0,2 мкм) і закінчуючи середньою інфрачервоною ділянкою спектра (5 мкм), має високу живучість, чим значно знижує обсяг її обслуговування та вартість життєвого циклу [1]. Спеціалістами науково-дослідної лабораторії ВМС США (NRL) підтверджено ефективність використання одинарного скла на основі шпінелі товщиною 3,8 см для оптронних щогл атомних підводних човнів американських ВМС класу VIRGINIA. Разом зі шпінельною керамікою широкого використання набула високоміцна прозора броня на основі оксинітриду алюмінію (ALON) (компанія Surmet Corp., США) для осклування оглядових вікон транспортних засобів спеціального призначення. Застосування сапфіру як прозорого бронееlementу, що характеризується високими механічними показниками та

термічними властивостями, широким спектром пропускання в УФ, видимому, ІЧ та ЗВЧ діапазонах, дозволяє деформувати (сплющувати) конусну частину кулі, знизивши тим самим її швидкість та питоме навантаження на шари склопакета, задача яких полягає у поглинанні енергії кулі [2,3]. Однак вказані керамічні матеріали при їх функціональній ефективності відрізняються складністю технологічного процесу виробництва та високою вартістю, що обмежує їх використання в умовах заміни елементів захисту при одноразовому потрапленні засобів ураження.

Тому для вирішення вказаної проблеми необхідною стала розробка полегшених, технологічних і менш вартісних матеріалів для одержання прозорої броні. Перспективність використання склокристалічних матеріалів при одержанні прозорої броні полягає у одночасному поєднанні їх значної механічної міцності для забезпечення стійкості до дії енергоруїнуючих складових, здатності поглинати та розсіювати ударні навантаження і високих оптичних властивостей, технологічності та невисокої вартості виробництва.

Відому склокераміку для одержання прозорої броні на основі фосфоралюмосилікатних [4], кварцових [5], сподуменових [6], шпінельвмісних матеріалів синтезують при високих температурах з наступним багатостадійним довготривалим термічним обробленням. Особливе місце серед широкого класу високоміцних прозорих склокристалічних матеріалів посідають бронеситали на основі дисилікату літію (LS_2) завдяки високим експлуатаційним і технологічним властивостям. Однак, відомі на сьогоднішній день дисилікат-літієві ситали, які одержують в умовах низькотемпературного варіння та термічного оброблення, характеризуються достатньо тривалими строками стадій термічної обробки на етапі зародкоутворення (24–170 год) [7], що веде до подальшого зростання розміру кристалів при термічному обробленні. Вказаний процес може негативно позначитися на їх міцнісних та оптичних властивостях, оскільки відомо, що для надання прозорості склокристалічним матеріалам у видимій ділянці спектра необхідною умовою є забезпечення тонкокристалічної структури з розміром кристалів $\leq 0,40$ мкм в умовах термічного оброблення. Це також значно підвищить їх вартість.

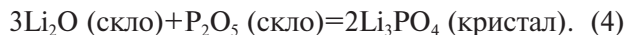
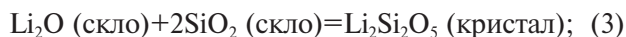
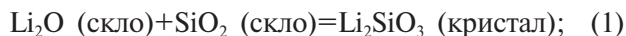
Тому розробка високоміцних прозорих склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію в умовах низькотемпературної корот-

кочасної термічної обробки є актуальною.

Аналітичний огляд

Аналіз літературних джерел стосовно розробки склокристалічних на основі літієсилікатних стекел в умовах короткочасної низькотемпературної термічної обробки дозволив визначити основні фактори, що впливають на формування високоміцної склокристалічної структури.

Так, авторами [8] встановлено закономірності утворення структури в літієсилікатних стеклах при наявності каталізаторів P_2O_5 , ZrO_2 і ZnO та їх вплив на експлуатаційні властивості опалесцентної стоматологічної кераміки. Детальне вивчення процесів при термічній обробці стекел в системі $Li_2O-ZnO-ZrO_2-P_2O_5-SiO_2$ дозволило з'ясувати механізм кристалізації при взаємодії компонентів скла Li_2O та SiO_2 через проміжну кристалічну фазу метасилікат літію (LS) (рівняння (1), (2)) і без неї (рівняння (3)) та супутньої кристалічної фази фосфату літію (LP) (табл. 1):



Для стекел дослідної системи при температурах вище $790^\circ C$ характерною є наявність поряд з кварцом супутньої кристалічної фази Li_3PO_4 . Також було припущено, що кристали Li_3PO_4 менш вірогідно сприяють нуклеації LS_2 . Хоча авторами [9], навпаки, встановлена можливість епітаксiального зростання кристалів LS , LS_2 та кристобаліту на кристалах Li_3PO_4 .

Розроблені літієсилікатні склокристалічні матеріали стоматологічного призначення складу, мас. %: SiO_2 – 68,52; Li_2O – 13,41; MgO – 1,8; Al_2O_3 – 4,56; P_2O_5 – 4,17; Na_2O – 0,9; CaO – 2,5; K_2O – 2,0; ZrO_2 – 2,0; MnO_2 – 0,13; $SiO_2/Li_2O = 2,55$ мол.%, відрізняються високими значеннями механічних властивостей (міцність на згин 562 МПа, показник тріщиностійкості $K_{IC} = 3,45$ МПа·м^{1/2}) за умови дотримання наступного технологічного режиму: I стадія – $505^\circ C/60$ хв; II стадія – $605^\circ C/60$ хв; III стадія – $810^\circ C/120$ хв [8]. Водночас високотемпературне та довготривале варіння (температура варки – $1350^\circ C$ і час – 18 год) цих стекел значно підвищує їх вартість.

Авторами [10] описано технологічний ре-

Таблиця 1

Процеси фазоутворення в системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ при термічній обробці

Температура, °C	Процеси фазоутворення
520–620	Зародкоутворення та вірогідний зростання LS та LS_2
620–770	Швидкий ріст LS до максимального розміру та незначний зростання LS_2
790–850	Значне зростання основної кристалічної фази LS_2 , кристалізація супутніх фаз Li_3PO_4 , кварцу, кристобаліту

жим короткочасного двостадійного термічного оброблення: I стадія – 650–700°C/20–40 хв; II стадія – 820–870°C/10 хв; за яким можна одержати прозорі склокристалічні матеріали для стоматології з міцністю на згин 356–418 МПа. Але невисокі значення показника K_{IC} вказаних склокристалічних матеріалів не дозволяють їх використовувати в умовах високошвидкісного механічного впливу.

За даними авторів [11], розроблено високоміцні легкоплавкі бронеситали на основі літєвосилікатного скла, яке одержують при температурах варіння 1300–1350°C, причому формування зразків виконують у холодній формі від температури варіння 1300–1350°C і при температурах 400–420°C відпал. Термооброблення скла після відпалу здійснюють за наступним двоступінчастим режимом: підйом температури до 480–520°C, витримування 2–3 год, підйом температури до 680–720°C зі швидкістю 1–4 град/хв, витримування при вказаній температурі 1–2 год і далі природне охолодження до кімнатної температури. Одержані за наведеним режимом ситали характеризуються високою межею міцності на вигин 372–392 МПа, межею тильної міцності, яка на 5–7% вища, аніж у зразків з карбїду бору, низькою щільністю 2,39–2,45 г/см³, що забезпечує їх застосування в умовах екстремальних навантажень. Основним недоліком розроблених склокристалічних матеріалів на основі LS_2 з $\alpha=(106-114)\cdot 10^{-7}$ град⁻¹ є їх недостатня термостабільність основних властивостей і лінійних розмірів матеріалу при зміні температури.

Прозорий склокристалічний матеріал для броні повинен характеризуватися високими значеннями наступних властивостей:

- термічних (ТКЛР, $\alpha_{100-500}<80\cdot 10^{-7}$ град⁻¹; вогнетривкість 800–1000°C);
- оптичних (світлопроникність ((400–700 нм) 70–80%);
- механічних (в'язкість руйнування 3,0–3,4 МПа·м^{1/2}; міцність на згин 400–500 МПа; твердість за Віккерсом 8000–8500 МПа).

Це може бути досягнуто завдяки тонкодисперсній кристалізації літєвосилікатних стекел до

розміру кристалів $\leq 0,4$ мкм поряд з наявністю ≈ 50 об.% механічно та термічностійкої склофази в умовах короткотривалого низькотемпературного термічного оброблення.

Формування тонкодисперсної ситалізованої структури при кінцевій температурі кристалізації може бути ефективно реалізовано за рахунок метастабільного фазового розділення з утворенням значної кількості зародків кристалів при температурі початку розм'якшення T_f [12]. Головною відмінністю цього процесу є те, що він протікає в умовах підвищеної в'язкості як вихідних розплавів, так і фаз, що утворюються, тобто процес перебігає відносно повільно. В таких умовах можливим є створення двофазних матеріалів з малими розмірами фазових новоутворень, що є запорукою високих механічної, термічної міцності та світлопроникності кінцевого продукту.

Тому вивчення механізму складного взаємозв'язку між в'язкістю та кристалізаційною здатністю літєвосилікатних стекел в умовах термічного оброблення є важливим етапом в розробці технологічних оптично прозорих захисних склокристалічних матеріалів.

Мета та методика дослідження

Метою даної роботи є дослідження впливу в'язкості на формування структури склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію в процесі термічного оброблення.

Фазовий склад закристалізованих стекел визначали якісним методом рентгенофазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М. Температуру термічного оброблення та механізм ситалізації стекел встановлювали з використанням методів диференціально-термічного (на дериватографі Q-1500Д системи Paulik-Paulik-Erday) та градієнтно-термічного (в інтервалі температур 20–900°C, впродовж 6 год). Характер та кількість кристалічної фази в стеклах реєстрували петрографічним методом на оптичному мікроскопі NU-2E зі збільшенням у 25–1200 разів. Структуру стекел і хімічний склад поверхневих шарів визначали кількісним методом електронного зондового мікроаналізу на

сканувальному електронному мікроскопі PЕM Tescan Mira 3LMU з використанням енергодисперсійного спектрометра Oxford X-max 80mm. В'язкість стекел встановлювали за методом розтягнення нитки на віскозиметрі ВАТ "Інститут скла". Твердість за Віккерсом і показник тріщиностійкості покриттів визначали з використанням приладу ТП-2 згідно з ГОСТ 9450-76.

Експериментальна частина

Здійснені попередні дослідження механізму кристалізації літійсилікатних стекел СЛ 1, СЛ 2, СЛ 3, СЛ 4, СЛ 5, СЛ 6 в умовах низькотемпературного термічного оброблення дозволили встановити, що стекла зі співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=4,0$ характеризуються об'ємно-закристалізованою тонкодисперсною структурою з наявністю дисилікату літію та β -сподумену у кількості 80 об.%, що дозволяє забезпечити його високі механічні властивості [13]. Однак розроблені склокристалічні матеріали мали недостатню прозорість у діапазоні хвиль видимої частини спектра. Подальші дослідження були спрямовані на розробку оптично прозорих високоміцних склокристалічних матеріалів на основі літійсилікатних стекел.

Для встановлення області існування вихідних матеріалів було обрано систему



В ній обмежимо ділянку в наступних концентраційних межах, мас. %: R_2O S(K_2O , Li_2O) – 15,0–17,0; RO S(CaO , SrO , MgO , ZnO) – 2,5–8,0; ZrO_2 – 0,0–12,0; CeO_2 0,0–0,5; R_2O_3 – S(Al_2O_3 , B_2O_3) – 3,0–9,0; Sb_2O_3 – 0,0–1,5; P_2O_5 – 0,0–3,0; SiO_2 – 60,0–67,0; зі співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=\text{4,0}$ і маркуванням СЛ 7, СЛ 8, СЛ 9, СЛ 10, СЛ 11, СЛ 12 (табл. 2).

Стекла серії СЛ були зварені в однакових умовах при 1250–1350°C в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. Після варіння стекла були прозорими.

Роль каталізаторів кристалізації ZrO_2 та P_2O_5 у структурі матеріалів полягає у прискоренні появи першої кристалічної фази, яка осаджується на їх зародках з подальшим формуванням тонкокристалічної структури за механізмом метастабільного фазового розділення. Зростання кількості зародків кристалізації, сформованих на першій стадії термооброблення, дозволяє знизити температуру і тривалість витримування на другій стадії зі збереженням фазового складу та ступеня кристалічності ситалу. У результаті того, що ZrO_2 , головним чином, залишається в аморфній фазі, підвищується його коефіцієнт заломлення. При цьому введення P_2O_5 позначається на підвищенні розчинності ZrO_2 . Відповідність показників заломлення аморфної та кристалічної фаз поряд з наявністю тонкодисперсних часток LS_2 у структурі дозволить забезпечити

Таблиця 2

Відмінності за хімічним складом модельних стекел, температурно-часових режимів варіння та оброблення з характеристикою основних кристалічних фаз після ситалізації

№ п/п	Маркування	Відмінності за хімічним складом модельних стекел, мас. %		Каталізатори кристалізації та освітлювачі	Температура варіння, °C	Температури відпалу і стадій термічного оброблення та їх тривалість °C/хв			Характеристика основних кристалічних фаз в ситалах після двостадійного термічного оброблення	
		Фазоутворюючі компоненти				відпал	I стадія	II стадія	Вид	Кількість, об. %
		Li_2O	SiO_2							
1	СЛ 7	15,0	60,0	P_2O_5 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2	1250	450/30	600/30	900/10	Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	60
2	СЛ 8	15,0	67,0	–	1250	450/30	680/30	960/10	Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	55
3	СЛ 9	15,0	65,8	P_2O_5 , ZnO , ZrO_2	1350	450/30	600/30	900/10	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	60
4	СЛ 10	15,0	60,0	P_2O_5 , ZrO_2	1350	450/30	650/30	880/10	Li_2SiO_3	55
5	СЛ 11	15,0	61,5	P_2O_5 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2	1300	450/30	600/30	850/5	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	50
6	СЛ 12	15,0	60,0	P_2O_5 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , Sb_2O_3	1270	450/30	630/30	850/5	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$	50

світлопроникність та високі міцнісні властивості матеріалу. При цьому, введення ZrO_2 у кількості 10,0–12,0 мас.% суттєво знижує ТКЛР розробленого матеріалу.

Введення CeO_2 та ZnO сприятиме утворенню кристалічних фаз в області більш низьких температур, а також забезпечить прозорість склокристалічних матеріалів. У присутності Sb_2O_3 також відбувається зниження в'язкості розплаву, поліпшуються умови освітлення скломаси та значно стабільніше стає коефіцієнт розширення ситалів в широкій ділянці температур. Це обумовлено тим, що сила зв'язків $Sb-O$ істотно менша за силу зв'язків інших склоутворювачів, пружні властивості залишкової склофазы знижуються, нанокристали, які утворилися, виявляються розташованими в більш пластичній матриці [10].

Результати та їх обговорення

Модельні стекла після варіння є рентгеноаморфними. Після одностадійної термічного оброблення в градієнтній печі за допомогою петрографічного методу аналізу було встановлено, що у дослідних стеклах СЛ 7, СЛ 9 СЛ 11 та СЛ 12 присутня кристалічна фаза LS при температурах 650–700°C, яка при подальшому підвищенні температури до 750–850°C перекристалізовується у LS_2 . Для скла СЛ 10 зміщення температури кристалізації LS_2 у бік більш високих температур пов'язане з підвищенням вмісту ZrO_2 у його складі до 12 мас.%. У склі СЛ 8 при температурі 900°C разом з основною кристалічною фазою LS_2 (40 об.%) спостерігається незначний вміст муліту (10 об.%), що позитивно позначиться на механічних і термічних властивостях матеріалу на його основі. Для стекел СЛ 7, СЛ 9 та СЛ 10 значний вміст кристалічної фази $LS_2 \approx 45-50$ об.% вже при одностадійному обробленні може суттєво підвищити ТКЛР матеріалів на їх основі. Наявність β -сподумену у фазовому складі матеріалу на основі скла СЛ 12 дозволить забезпечити термічні та механічні властивості на визначеному рівні.

Для встановлення оптимальних з точки зору забезпечення тонкодисперсної кристалізації LS_2 значень в'язкості на етапі зародкоутворення та зростання кристалічних фаз було досліджено в'язкість скла СЛ 12 та для порівняння стекел СЛ 8 та СЛ 10.

За результатами вивчення в'язкості (рис. 1) встановлено, що особливістю усіх дослідних стекел є аномальне зростання в'язкості в інтервалі температур склування T_g-T_f , що пов'язано з формуванням флуктуацій. При підвищенні тем-

ператури в перехідній ділянці настає момент, коли швидкість температури починає випереджати наростання в'язкості, що призводить до провалу на кривій в'язкості. Цей стан швидко ліквідується, оскільки в нових температурних умовах відбувається більш інтенсивне збільшення кристалічної фази за рахунок зменшення кількості скловидної фази, що і визначає повторне наростання в'язкості до закінчення термічного оброблення [8]. Ступінь підвищення кристалізаційної в'язкості визначається кількістю кристалічної фази, що зростає з підвищенням її вмісту; структурна в'язкість залежить від ступеня зв'язаності кремнекисневого каркаса скла.

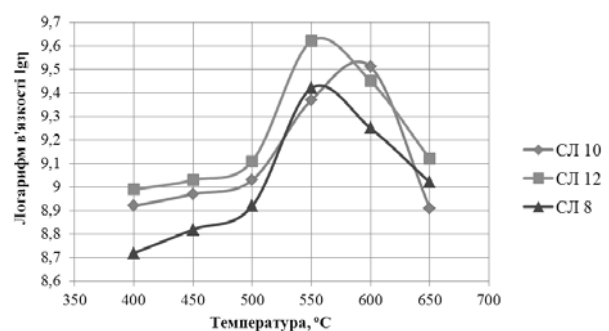


Рис. 1. Залежність логарифму в'язкості від температури для дослідних стекел серії СЛ

Значне зростання кристалізаційної в'язкості для усіх дослідних стекел у діапазоні температур 550–600°C свідчить про інтенсивне формування нуклеаторів LS . Найвищий показник в'язкості $\eta=10^{9,6}$ Па·с та зміщення температури формування флуктуацій для скла СЛ 10 у бік більш високих температур 600°C пов'язані зі збільшенням у складі вихідного скла вмісту ZrO_2 . Зниження в'язкості $\eta=10^{9,4}$ Па·с та температури формування флуктуацій 550°C для скла СЛ 8 пов'язано зі заміною у його складі ZrO_2 на V_2O_5 та SiO_2 . Введення до складу СЛ 12 освітлювачів CeO_2 та Sb_2O_3 у загальній кількості 2,0 мас.% поряд з вмістом каталізаторів кристалізації ZrO_2 10 мас.%, P_2O_5 2,0 мас.% та ZnO 1,0 мас.% забезпечує показник в'язкості $\eta=10^{9,5}$ Па·с. Це сприятиме нуклеації та формуванню тонкокристалічної структури на ділянці більш низьких температур. Слід зазначити, що висока в'язкість скла обумовлює важливий внесок у кінетику процесу: в осяжний час скло не може розділитися на два шари, скловидна фаза, що виділяється, утворює дрібнодисперсні краплі, що приво-

дить до формування розвиненої крапельної двокаркасної структури за короткий термін.

Формування флуктуацій з наступним утворенням нуклеаторів кристалізації при температурі початку розм'якшення $T_f=560, 600, 580^\circ\text{C}$ для стекел СЛ 8, СЛ 10 та СЛ 12, відповідно, які рееструються на кривих ДТА (рис. 2), приводить до появи при температурах $650, 680, 630^\circ\text{C}$, відповідно, високого піку екзоэффекту, який відповідає кристалізації метасилікату літію та при температурах $830, 820, 790^\circ\text{C}$, відповідно, незначного піка, можливо β -кварцу, який внаслідок нанорозмірності не рееструється методами рентгенофазового та петрографічного аналізів. При підвищенні температури до 850°C для скла СЛ 12 та 960°C для скла СЛ 8 відбувається перекристалізація вказаних фаз у дисилікат літію та поява β -сподумену для скла СЛ 12 та муліту для скла СЛ 8.

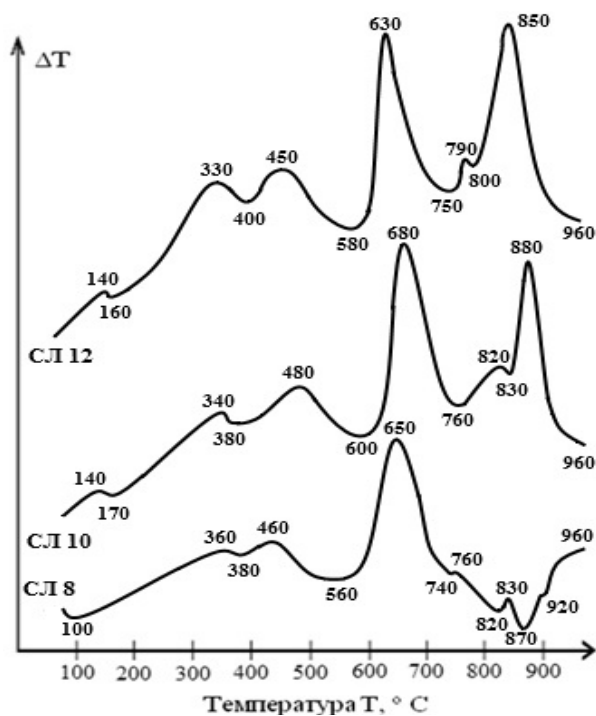


Рис. 2. Криві ДТА для дослідних стекел серії СЛ

При виборі режимів термічної обробки дослідних стекел слід враховувати, що для одержання прозорої броні, як вже зазначалось, визначальною умовою є забезпечення розміру кристалів $\leq 0,4$ мкм, їх вмісту близько 50 об.% та відповідності показників заломлення кристалічної та склофазы. Формування вказаної струк-

тури може бути досягнуто шляхом зниження тривалості витримки до 10–30 хв та виконання двостадійного термічного оброблення безпосередньо на стадіях зростання LS та LS_2 , оскільки утворення зародків кристалізації за механізмом метастабільного фазового розділення для стекел дослідної системи, за даними ІЧ-спектроскопії, відбувається вже після охолодження розплаву.

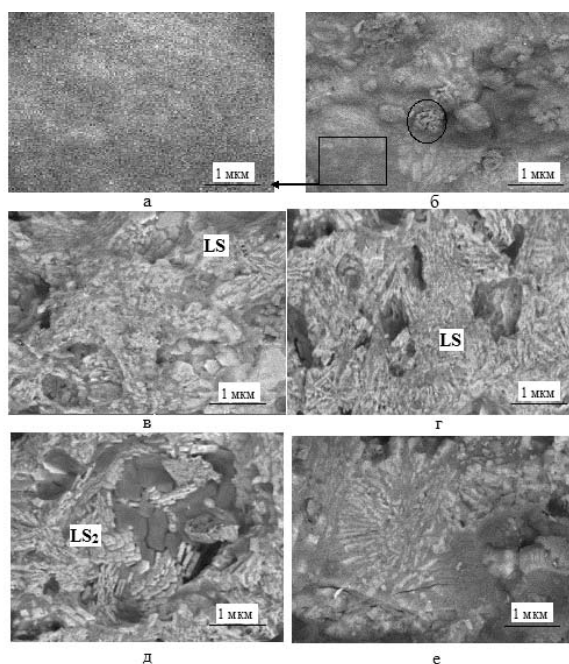


Рис. 3. Структура скла СЛ 12 після варіння (а, б) та після термічного оброблення при 630°C (в), 770°C (г), 850°C (д, е)

Дослідження структури дослідного скла СЛ 12 після варки при $t_1=1270^\circ\text{C}$ та на стадіях формування та зростання LS при температурах $t_2=630^\circ\text{C}$, $t_3=770^\circ\text{C}$ та LS_2 при $t_4=850^\circ\text{C}$ дозволили встановити наступне. Після варки скло СЛ 12 становить собою багатофазну систему, утворену з маточного скла, краплеподібних неоднорідностей розміром $0,05$ мкм (рис. 3,а) та скупчень сферолітів $0,20\text{--}0,25$ мкм (рис. 3,б), які, за даними Фогеля, можуть виконувати роль нуклеаторів LS.

Безперервне зростання неоднорідностей при t_2 у розробленому скломатеріалі є характерною особливістю протікання метастабільної ліквіації як фазового переходу. Наявність голкоподібних кристалів вказує на присутність LS у структурі (рис. 3,в). При підвищенні температури до t_3 кількість кристалів голкоподібної форми збільшується (рис. 3,г), а кількість сферичних

неоднорідностей зменшується, що вказує на максимальне зростання LS. Значне зростання основної кристалічної фази LS_2 псевдокубічного габітусу спостерігається при температурі t_4 . Унікальна сітчаста замкнена блочна структура пластинчастих кристалів LS_2 розміром $\approx 0,4$ мкм (рис. 3,д) та β -сподумену (рис. 3,е) для скла СЛ 12 дозволить при термічному обробленні створити зміцнену структуру.

Формування зміцненої тонкодисперсної структури було реалізовано в умовах низькотемпературного короткочасного двостадійного термічного оброблення: відпал 450°C , тривалість – 30 хв; I стадія – 630°C , тривалість – 30 хв, II стадія – 850°C , тривалість – 5 хв.

Завдяки присутності тонкодисперсних кристалів LS_2 та β -сподумену, які рівномірно розподілені в об'ємі дослідного склокристалічного матеріалу у кількості 50 об.%, вони характеризуються високими значеннями $HV=8740$ МПа, $K_{1C}=3,1$ МПа·м^{1/2}, що є важливим фактором при поглинанні енергії удару кулі без утворення тріщин і руйнування. Забезпечення світлопрозорості у видимій частині спектра (400–700 нм) 72% для склокристалічного матеріалу СЛ 12, що одержують в умовах низькотемпературної короткотривалої термічної обробки, є підставою для використання його як основи при одержанні прозорої броні для захисту оптичних приладів від високошвидкісної механічної дії.

Висновки

Проаналізовано перспективність створення захисних прозорих керамічних і склокристалічних матеріалів для захисту спеціальної техніки. Обґрунтовано ефективність використання склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію при розробці сучасної прозорої броні.

Визначено механізм фазоутворення в матеріалах, який полягає у протіканні об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з утворенням метасилікату літію при в'язкості $10^{9,5}$ Па·с та їх перекристалізації в стабільні кристали дисилікату літію та β -сподумену у кількості 50 об.% в умовах низькотемпературного короткотривалого двостадійного термічного оброблення при температурах 630 та 850°C . Встановлено, що формування сітчастої замкненої блочної структури пластинчастих кристалів дисилікату літію розміром $\approx 0,4$ мкм забезпечує міцнісні властивості ($HV=8740$ МПа, $K_{1C}=3,1$ МПа·м^{1/2}), світлопрозорість у видимій частині спектра (400–700 нм) 72%, та дозволяє його використовувати як ос-

нову при одержанні прозорих бронеситалів для захисту оптичних приладів військової техніки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Transparent ceramics* / L.B. Kong, Y.Z. Huang, W.X. Que et al. – Switzerland: Springer, 2015. – 734 p.
2. *Ramisetty M, Sastri S*. Transparent polycrystalline materials resist bullets // *Advanced Materials & Processes*. – 2015. – Vol.173. – No. 10. – P.25-28.
3. *Pat. 4473653 USA*, IPC³ C03C3/22. Ballistic-resistant glass-ceramic and method of preparation / Boris L. Rudoi; Boris L. Rudoi. – № 408114. – Appl. 16.08.1982. – Publ. 25.09.1984.
4. *Пат. 2314272 РФ*, МПК⁷ C 03 C 10/12. Стеклокристаллический материал / Алексеева Л. А., Келина Р. П.; заявитель и патентообладатель Федеральное гос. унитарн. предприятие «Обнинское научно-произв. предприятие «Технология». – № 2006123382/03. – Заявл. 30.06.2006. – Оpubл. 10.01.2008.
5. *Pat. 7153795 USA*, IPC C03C10/14, C03C10/12. Glass and glass-ceramic materials, articles and method of preparing the same / M.J. M. Comte, S. Peschiera; Eurokera. – № 11/008836. – Appl. 10.12.2004. – Publ. 26.12.2006.
6. *Pat. 7226881 USA*, IPC C03C10/14, C03C10/12. Ultra low thermal expansion transparent glass ceramics / Naoyuki Goto; Kabushiki Kaisha Ohara. – № 10/773934. – Appl. 06.02.2004. – Publ. 05.06.2007.
7. *Pat. 2379659 GB*, IPC⁷ C03B32/02; C03C10/00. Making a transparent glass-ceramic armour / J. G. Darrant, C. Thompson; Alstom Inc. – № 0122124.1. – Appl. 13.09.2001. – Publ. 19.03.2003.
8. *Huang S*. Fabrication, kinetics and crystallography of lithium disilicate glass-ceramics: A thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical and Materials Engineering / The University of Auckland. – Auckland, 2015. – 170 p.
9. *Headley T.J., Loehman R.E*. Crystallization of a glass-ceramic by epitaxial growth // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1984. – Vol.67. – No. 9. – P.620-625.
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 Forderung 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. *Пат. 2169712 РФ*, МПК⁷ C03C10/12. Высокопрочный ситалл и способ его получения / Халилев В.Д., Андрюханов А.А., Меркулов Ю.Ю., Королева М.В. – № 2000126801/03. – Заявл. 26.10.2000. – Оpubл. 27.06.2001.
12. *Структура та властивості склокристалічних матеріалів: монографія* / Л.Л. Брагіна, О.В. Саввова, О.В. Бабіч,

Ю.О. Соболев. – Х.: ТОВ «Компанія СМІТ», 2016. – 253 с.

13. Дослідження механізму кристалізації літійсилікатних стекол в умовах термічної обробки / О.В. Савцова, Ю.О. Соболев, А.О. Гривцова, В.Л. Топчий, Т.В. Школьнікова // Вісник Нац. технічного ун-ту "ХПІ". Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2016. – № 22 (1194). – С.161-165.

Надійшла до редакції 29.08.2017

INFLUENCE OF VISCOSITY ON THE STRUCTURE FORMATION OF OPTICALLY TRANSPARENT GLASS-CERAMIC MATERIALS BASED ON LITHIUM DISILICATE DURING HEAT TREATMENT

O.V. Savvova^a, V.L. Topchyi^a, Yu.O. Smyrnova^a, D.V. Petrov^b

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

^b State Enterprise «Izyum Instrument-Making Plant», Izyum, Ukraine

Current transparent high-strength materials used for transparent armor are considered; the importance of creating new, less expensive and more manufacturable materials based on glass-ceramics is emphasized in the article. The examination of literature data allows selecting transparent glass-ceramic materials based on lithium disilicate as promising ones because of their high operational and technological properties. It is shown that the known transparent glass-ceramics have either a quite long-continued mode of their production or an insufficient strength and heat resistance values. Therefore, the aim of this work was to establish the relationship between viscosity and crystallization ability in the course of the heat treatment and to determine the optimum conditions of the heat treatment and the formation of a required structure of material based on lithium disilicate. It has been found that the emergence and growth of lithium metasilicate crystals in experimental lithium silicate glasses of the selected chemical composition near the value of the viscosity of $10^{0.5}$ Pa·s result in fine-dispersed volume-crystallized structure containing lithium disilicate and β -spodumene in the amount of 50 vol.% under conditions of a two-stage low-temperature short-term heat treatment. The formation of the ceramized structure of the developed glass-ceramic materials provides high mechanical properties ($HV=8740$ MPa and $K_{IC}=3.1$ MPa·m^{1/2}), and enhanced thermal and optical properties (transmittance of 72%) of transparent glass-ceramic on their basis. The obtained results can be used in the design and development of transparent high-strength glass-ceramic materials for the protection of special vehicles.

Keywords: transparent glass-ceramic materials; lithium disilicate; viscosity; structure; heat treatment.

REFERENCES

1. Kong L.B., Huang Y.Z., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Zhang J., Dong Z.L., Tang D.Y., *Transparent ceramics*. Springer, 2015. 734 p. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18956-7>.
2. Ramisetty M., Sastri S. Transparent polycrystalline materials resist bullets. *Advanced Materials & Processes*, 2015, vol. 173, no. 10, pp. 25-28.
3. Rudoi B.L., *Ballistic-resistant glass-ceramic and method of preparation*. Patent US, no. 4473653, 1984.
4. Alekseeva L.A., Kelina R.P., *Steklokristlicheskii material* [Glass-ceramic material]. Patent RU, no. 2314272, 2008. (in Russian).
5. Comte M.J.M., Peschiera S., *Glass and glass-ceramic materials, articles and method of preparing the same*. Patent US, no. 7153795, 2006.
6. Goto N., *Ultra low thermal expansion transparent glass ceramics*. Patent US, no. 7226881, 2007.
7. Darrant J.G., Thompson C., *Making a transparent glass-ceramic armour*. Patent GB, no. 2379659, 2003.
8. Huang S., *Fabrication, kinetics and crystallography of lithium disilicate glass-ceramics*: thesis for the degree of PhD, University of Auckland, 2015.
9. Headley T.J., Loehman R.E. Crystallization of a glass-ceramic by epitaxial growth. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, vol. 67, no. 9, pp. 620-625.
10. Durschang B., Probst J., Thiel N., Bibus J., Vollmann M., Schusser U., *Lithium disilicate glass-ceramic, method for production thereof and use thereof*. Patent US, no. 2015246843, 2015.
11. Khalilev V.D., Androkhonov A.A., Merkulov Yu.Yu., Korol'ova M.V., *Vysokoprochnyi sitall i spodob yego polucheniya* [High-strength glass-ceramics and method of obtaining thereof]. Patent RU, no. 2169712, 2001. (in Russian).
12. Bragina L.L., Savvova O.V., Babich O.V., Sobol Yu.O., *Struktura ta vlastyvoli sklokrystalichnykh materialiv* [Structure and properties of glass-ceramic materials]. LLC Kompaniia SMIT Publishers, Kharkiv, 2016. 253 p. (in Ukrainian).
13. Savvova O.V., Sobol Yu.O., Gryvtsova A.O., Topchyi V.L., Shkolnikova T.V. *Doslidzhenn'ya mekhanizmu krystallizatsii litiylykatnykh stekol v umovakh termichnoi obrobky* [Investigation of crystallization mechanism of the lithiumsilicate glasses under the condition of heat treatment]. *Visnyk Natsionalnogo Tekhnichnogo Universytetu «KhPI»*. Seriya: Khimiya, Khimichna Tekhnologiya ta Ekologiya, 2016, vol. 22 (1194), pp. 161-165. (in Ukrainian).