

*Д-р техн. наук О. В. Савцова¹, д-р. техн. наук С. М. Логвінков²,
канд. техн. наук О. В. Бабіч¹, Л. С. Кураш¹
(¹НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна;*

*²Харківський національний економічний університет
ім. С. Кузнеця, м. Харків, Україна)*

Дослідження фазових перетворень та особливостей кристалізації муліто-кордієритових матеріалів в залежності від умов їх термічної обробки

Вступ

Процеси фазоутворення матеріалів у системі $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (M—A—S) були детально досліджені та проаналізовані багатьма авторами [1—9], які вказують на те, що кристалізація матеріалів протікає через утворення проміжних фаз з формуванням твердих розчинів. Однак складність структурних перетворень кордієриту, пов'язаних з його складним поліморфізмом та особливістю утворення упорядкованих та неупорядкованих структур при різних температурах, а також зростаючі вимоги до експлуатаційних властивостей високоміцних вогнетривких матеріалів привертають увагу науковців та технологів силікатної промисловості.

При вивченні кристалізації в системі оксид магнію — глинозем — кремнезем Н. А. Торопов та Н. А. Сиражиддінов встановили, що як первинний продукт низькотемпературної кристалізації за температури 800 °С спостерігається метастабільний твердий розчин зі структурою кварцу [4], який є близьким до структури вихідного скла, та його утворення відбувається з подоланням низьких енергетичних бар'єрів. Автори А. М. Калініна та В. Н. Філіппович вказують на кристалізацію у склі складу кордієриту з додаванням 10 мас. % TiO_2 початкової фази μ -кордієриту за температури 940 °С та α -кордієриту за 1060 °С [5]. При цьому кристали μ -кордієриту ростуть у вигляді еліпсоїдів обертання, а α -кордієриту — у вигляді ізометричних призм, які нагадують шестикутник. Використовуючи метод проявлення, М. С. Юріцин [6] встановив кінетичні залежності зародження кристалічних фаз μ -кордієриту та X-фази на полірованій діоксидом церію поверхні скла складу кордієриту.

Дослідження характеру фазових перетворень залежно від концентрації каталізаторів кристалізації TiO_2 та ZrO_2 та температури термічної обробки дозволили встановити, що в стеклах складу (мас. %): MgO — 12,03; Al_2O_3 — 30,37; SiO_2 — 44,5; TiO_2 — 12,95; ZrO_2 — 0,0—5,0 на початковій стадії кристалізується μ -кордієрит, який існує в інтервалі 800—1100 °С та поступово розкладається на α -кварц та шпінель. Починаючи з 900 °С α -кварц переходить в α -кристобаліт, який існує в стеклах від 1125 до 1150 °С. Утворення α -кордієриту відбувається за рахунок хімічної взаємодії шпінелі та α -кристобаліту. У синтезованому матеріалі за температури 1150 °С присутні фази шпінелі, α -кордієриту та муліту, що дозволяє зменшити температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) до $33 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, підвищити температуру деформації ситалів до 1300—1370 °С та їх водостійкість [7].

Авторами [3] досліджено в інтервалі температур 800—1200 °С процес кристалізації стекел кордієритового складу, в якому проведено еквімолярну заміну SiO_2 на B_2O_3 з вмістом як ініціаторів кристалізації MgF_2 та TiO_2 . Виявлено, що кристалізація стекел протікає через утворення проміжних фаз з формуванням твердих розчинів (μ -кордієрит), шпінелі $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, сапфірину $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Утворення α -кордієриту спостерігається за температур термообробки понад 900 °С. У продуктах багатоборних стекел виявлено тверді розчини X-фази. Показано, що при спільній присутності твердих розчинів, шпінелі та α -кордієриту в структурі закристалізованого скла можна отримати ситали з ТКЛР $(12 \div 25) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Авторами [8] досліджено фазові перетворення в стеклах системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ з додаванням оксиду кобальту та нікелю при отриманні оптичних ситалів. Встановлено, що в температурному інтервалі 850—1100 °С кристалізуються метастабільні нанорозмірні кристалічні фази алюмомагнієвої шпінелі, сапфірину, алюмотитанатів магнію, петалітоподібної фази, кварцеподібні тверді розчини, енстатит, кристобаліт і в деяких випадках стабільні кордієрит і рутил. Структура, кількість і хімічний склад фаз залежать від температурно-часового режиму протікання ліквідаційних процесів на стадії попередньої термообробки. За температур вище 1100 °С виділяються стабільні кристалічні фази, кордієрит і рутил. При цьому залежність фазового складу від ліквідаційних процесів, що протікають в процесі попередньої термообробки, зникає. За температури 1200 °С і вище досягається максимальний ступінь кристалізації матеріалу.

Для формування високоміцної структури ситалів у системі М—А—S, які експлуатуються в умовах підвищених термомеханічних навантажень, важливою умовою є забезпечення протікання тонкодисперсної об'ємної кристалізації та наявність поряд з термостійкою фазою кордієриту вогнетривкої високоміцної кристалічної фази муліту. Поряд з цим, кристали повинні бути міцно сполучені один з одним шляхом безпосереднього зростання або через тонкий склопрошарок. З цієї точки зору основним фактором, який визначає міцність ситалів, є морфологія кристалічних фаз та здатність до утворення зв'язків між сусідніми кристалами [10].

Відомо, що в системі М—А—S за невисоких температур кристали муліту ростуть повільно, тоді як при підвищенні температури до 1350 °C спостерігається інтенсивний ріст кристалів; повна мулітизація спостерігається за 1750 °C [9]. Ця обставина може призвести до значного зниження склоподібної складової матеріалу, яка відіграє важливу роль при забезпеченні демпферної функції матеріалу при високошвидкісному ударі.

Авторами [11] встановлено можливість отримання мулітової склокераміки складу (мас. %): CaO — 3; MgO — 9; Al₂O₃ — 26; SiO₂ — 53; B₂O₃ — 9 за температури 900 °C за рахунок фазового розділення. Кількість муліту в діапазоні температур 1100—1200 °C складає близько 20 мас. % розміром більше 4 мкм.

У роботі [12] розроблені високоміцні мулітокордієритові матеріали на основі системи М—А—S з вмістом фаз муліту, шпінелі та кордієриту у кількості 70—80 об. %

Досягнення високої механічної та термічної міцності і вогнестійкості магнійалюмосилікатних матеріалів може бути реалізовано за рахунок забезпечення тонкодисперсної об'ємної кристалізації вихідного скла з утворенням кристалічних фаз муліту та α -кордієриту шляхом спрямованої кристалізації скла за ліквідаційним механізмом в умовах двостадійної термічної обробки.

Зважаючи на те, що синтез кордієритвмісних матеріалів супроводжується високими температурами синтезу та вузьким інтервалом спеченого стану, необхідним є зниження температури термічної обробки матеріалів. Для вирішення вказаної проблеми, а також для забезпечення високих технологічних та експлуатаційних властивостей до складу вихідних матеріалів вводили модифікуючі компоненти.

Реалізація об'ємно закристалізованої структури вихідних матеріалів за рахунок введення до складу каталізаторів кристалізації TiO₂ та ZrO₂ дозволить підвищити термоударний опір,

механічну міцність та тріщиностійкість розроблених на їх основі ситалів [7, 13]. Введення до складу матеріалів P_2O_5 дозволить прискорити процеси кристалізації кордієритового скла, а саме, сприятиме утворенню α -кордієриту, та, поряд з наявністю ZnO , формуванню тонкокристалічної взаємозв'язаної структури. Разом з цим наявність P_2O_5 у структурі матеріалів дозволить зменшити деформацію зразку та напруг, які виникають при поглинанні енергії удару.

Введення CeO_2 до складу вихідних матеріалів дозволить забезпечити протікання нуклеації та утворення кристалічних фаз в області більш низьких температур, зміцнити структуру матеріалів, перешкодити утворенню μ -кордієриту та сприяти утворенню α -кордієриту [5, 8]. Для зниження щільності та структурної в'язкості вихідних матеріалів до їх складу було введено B_2O_3 , K_2O та TiO_2 ; для підвищення ударної в'язкості — CaO , SrO та B_2O_3 .

Проведення термічної обробки в області низькотемпературної кристалізації дозволить: по-перше, забезпечити кристалізацію фаз, які найбільш легко змочуються склом і, як наслідок, найбільш міцно зв'язані зі склом; по-друге, сформуванню тонкодисперсну тріщиностійку структуру, що є основною умовою забезпечення високої міцності ситалів [4]. Дослідження фазових перетворень і особливостей кристалізації магнійалюмосилікатних матеріалів в умовах термічної обробки дозволить встановити можливість отримання на їх основі муліто-кордієритових ситалів зі зниженою температурою формування.

У даній роботі наведено результати фазових перетворень та особливостей кристалізації муліто-кордієритових матеріалів залежно від умов їх термічної обробки.

Експериментальна частина

Для встановлення області існування вихідних матеріалів було обрано систему $K_2O-RO-RO_2-P_2O_5-R_2O_3-SiO_2$. У ній було обмежено область у 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; CeO_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. Для виготовлення шихти використовували природну мінеральну сировину (пісок новоселівський, глинозем, циркон, крейда, калієвий польовий шпат), оксиди маркування ХЧ (ZnO , TiO_2 , CeO_2 , MgO) та інші хімічні сполуки (борна кислота, вуглекислий стронцій, амоній фосфорнокислий двузаміщений).

У даній системі синтезовано матеріали складів серії КСК як основи для одержання ситалів. Матеріали серії КСК були синтезовані в однакових умовах при 1550—1600 °С в корундових тиглях в електричній печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену з поступовим охолодженням в печі впродовж 12 год. Заданий хімічний склад дослідних матеріалів та температура їх синтезу наведено в таблиці, зовнішній вигляд — на рис. 1.

Таблиця

Заданий хімічний склад дослідних матеріалів та температура їх синтезу

Маркування матеріалів	Хімічний склад модельних стеклол, мас. %						Температура синтезу, °С
	Фазоутворюючі компоненти			Каталізатори кристалізації	Модифікуючі добавки		
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂				
КСК-1	10	25	50	TiO ₂ (2,5)	CaO, K ₂ O, B ₂ O ₃ (12,5)	1550	
КСК-2	8	20	52	TiO ₂ (2,5)	CaO, K ₂ O, B ₂ O ₃ (17,5)	1550	
КСК-3	12	30	51	TiO ₂ (3)	CaO, K ₂ O (4)	1600	
КСК-4	14	28	45	TiO ₂ , CeO ₂ (5,5)	CaO, K ₂ O (7,5)	1600	
КСК-5	9	27	53	TiO ₂ , CeO ₂ , ZnO (6)	SrO, K ₂ O (5)	1600	
КСК-6	13	22	49	TiO ₂ , P ₂ O ₅ , ZrO ₂ (12)	SrO (4)	1550	
КСК-7	11	29	50	TiO ₂ , ZnO, P ₂ O ₅ , ZrO ₂ (10)	—	1600	
КСК-8	9	27	50	TiO ₂ , ZrO ₂ (7,5)	SrO, CaO, K ₂ O (6,5)	1600	
КСК-9	11	30	53	TiO ₂ (2)	SrO (4)	1600	
КСК-10	9	29	51	TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , P ₂ O ₅ (6)	SrO, B ₂ O ₃ (5)	1550	

За даними рентгенофазового та петрографічного методів аналізу структура стеклол КСК-1, КСК-2, КСК-4, КСК-5, КСК-6 після варки є аморфною, а КСК-3, КСК-7, КСК-9, КСК-8, КСК-10 — мікрогетерогенною, матеріал КСК-9 є повністю знепрозореним (рис. 1), в матеріалах КСК-7, КСК-8 та КСК-10 є тонкі призми кристалів муліту, які сполучені у снопоподібні агрегати.

При дослідженні процесів фазоутворення, структури та фазового складу матеріалів використовували взаємодоповнюючі методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3М), диференційно-термічний (дериватограф системи Паулік—Паулік—Ердей), градієнтно-термічний (градієнтна трубчаста піч), петрографічний (оптичний мікроскоп NU-2E). Вогнетривкість визначали за методом пірометричних конусів за ГОСТ 4069—69. Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) встановлювали з використанням кварцового

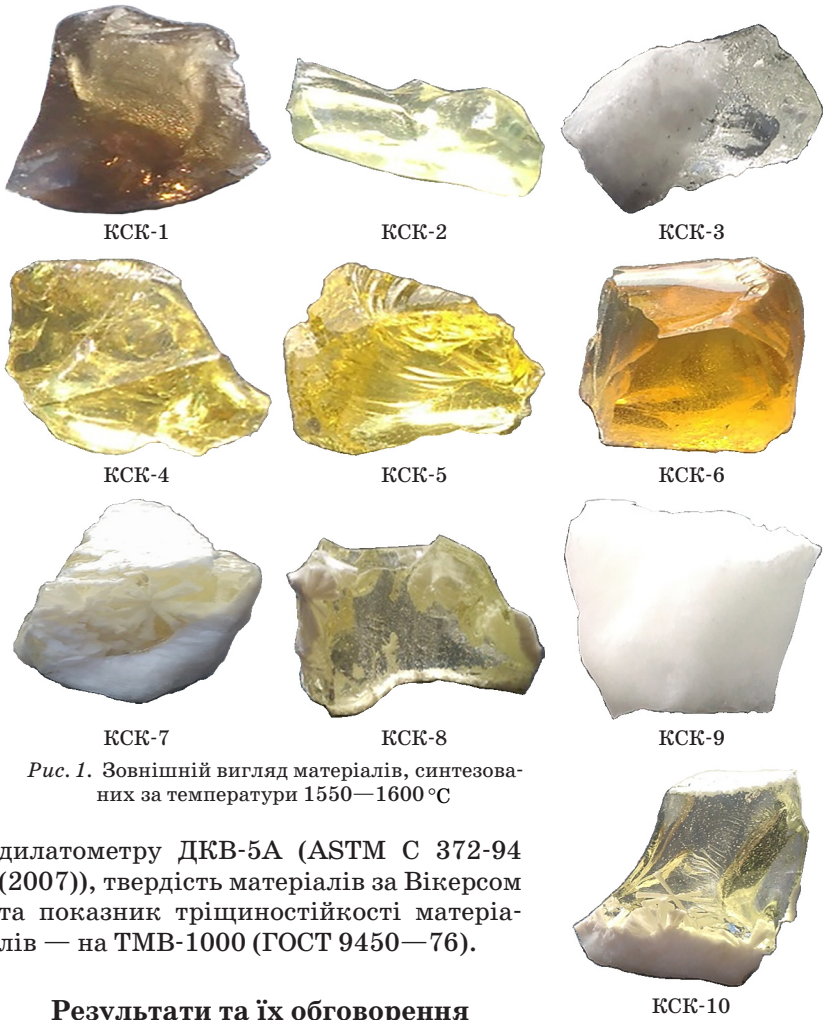


Рис. 1. Зовнішній вигляд матеріалів, синтезованих за температури 1550—1600 °С

дилатометру ДКВ-5А (ASTM С 372-94 (2007)), твердість матеріалів за Вікерсом та показник тріщиностійкості матеріалів — на ТМВ-1000 (ГОСТ 9450—76).

Результати та їх обговорення

Для дослідних матеріалів було проведено дослідження фазових перетворень і особливостей кристалізації залежно від температури термічної обробки в інтервалі температур 800—1250 °С з використанням градієнтно-термічного методу аналізу.

Особливості формування структури матеріалів чітко простежуються за даними петрографічного, градієнтно-термічного та диференційно-термічного методів аналізу. Для всіх дослідних матеріалів у широкому інтервалі температур $\approx 800\text{—}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ спо-

стерігається опалесценція, яка може вказувати на формування зародків майбутніх кристалів, зокрема, за ліквідаційним механізмом. Зміщення опалесценції в низькотемпературну область 800—850 °С для матеріалів групи I КСК-1, КСК-2, КСК-4, КСК-5, КСК-6 та групи II КСК-10 пов'язано, можливо, з вмістом у їх складі B_2O_3 , SeO_2 і ZnO .

Початок кристалізації дослідних матеріалів спостерігається в області температур 850—900 °С. Як первинні кристалічні фази низькотемпературної кристалізації за вказаних температур спостерігаються тверді розчини зі структурою кварцу, які ідентифіковано за дифракційним максимумом (0,332 нм). Загалом підвищення температури випалу починаючи з 900—1150 °С призводить до утворення твердих розчинів на основі α -кордіериту у кількості 40—60 об. % за наступним механізмом. Починаючи з 900 °С α -кварц переходить в α -кристобаліт. Формування твердих розчинів на основі α -кордіериту відбувається за рахунок хімічної взаємодії шпінелі та α -кристобаліту за температури вище 1000 °С.

У синтезованих матеріалах групи I формування основної частини кристалічної фази спостерігається в області температур 1050—1100 °С. Виняток складає матеріал КСК-3, який кристалізується за температури 1150 °С. Це пов'язано зі значним кількісним вмістом кристалічної фази α -кордіериту після синтезу. Вказані особливості структури даного матеріалу позначаються і на характері його кристалізації при термічній обробці. Так, найвищим вмістом кристалічної фази (60 об. %) характеризуються матеріали КСК-3 та КСК-5, які розміщені у висококремнеземистій області; найнижчим (30 об. %) — матеріали КСК-4 та КСК-6, які є інвертними. Для матеріалів групи II інтенсивне формування твердих розчинів на основі муліту (50—60 об. %) спостерігається за температури 1150 °С. Подальше підвищення температури для матеріалів групи I КСК-1, КСК-7 до 1100 °С, КСК-2, КСК-3, КСК-4, КСК-6 до 1150 °С та матеріалу групи II КСК-8 до 1150 °С не позначається на вмісті кристалічної фази, а лише призводить до збільшення розміру кристалів до 3—5 мкм. Це позначається на розміщенні структури та, як наслідок, призводить до втрати експлуатаційних властивостей матеріалів. Вказана тенденція спостерігається для усіх матеріалів при подальшій обробці до 1200—1250 °С. Тому вказаний інтервал на рис. 2, який схематично відображає особливості кристалізації дослідних матеріалів, відсутній.

Дані диференційно-термічного аналізу свідчать, що дослідні матеріали відрізняються температурним інтервалом склування

Марку- вання	Температура, °С									
	Вихідний матеріал	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	
КСК-1										
КСК-2										
КСК-3										
КСК-4										
КСК-5										
КСК-6										
КСК-7										
КСК-8										
КСК-9										
КСК-10										

Рис. 2. Схема фазових перетворень та особливостей кристалізації в матеріалах серії КСК за термічної обробки (умовні позначки до рис. див. на с. 57 внизу)

$T_g - T_f$ залежно від вмісту флюсуючих, лужних та тугоплавких компонентів, зокрема, B_2O_3 , K_2O та Al_2O_3 . Для прикладу на рис. 3 наведено термограми матеріалів КСК-1, КСК-4, КСК-5, КСК-7 та КСК-10.

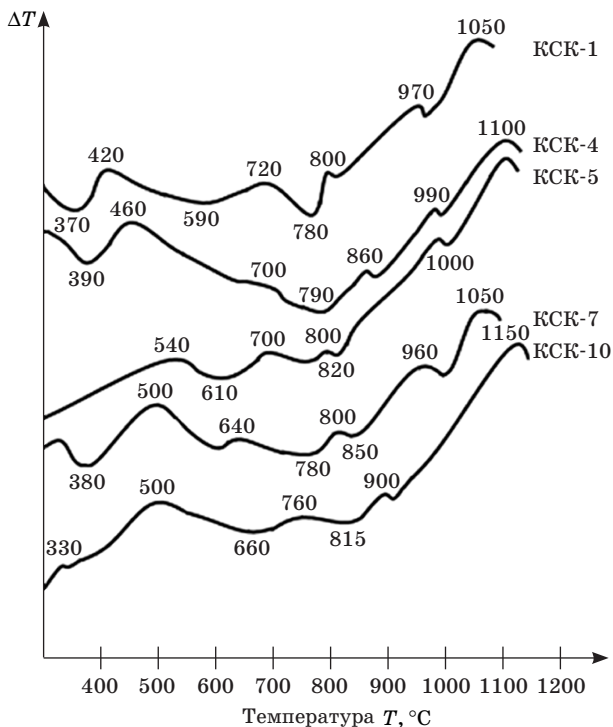


Рис. 3. Термограми (ДТА) матеріалів КСК

Умовні позначки до рис. 2 (див. с. 56)

— кристалічна фаза відсутня (прозора); — мікрогетерогенні (знепрозорені); — гетерогенна структура (прозора з наявністю кристалів розміром $> 0,1$ мм); — гетерогенна структура (опалесцентна з наявністю кристалів розміром $> 0,1$ мм); — мікрогетерогенні (опалесцентні); — об'ємна кристалізація 10 об. %, — об'ємна кристалізація 15 об. %; — об'ємна кристалізація 20 об. %; — об'ємна кристалізація 25 об. %; — об'ємна кристалізація 30 об. %; — об'ємна кристалізація 35 об. %; — об'ємна кристалізація 40 об. %; — об'ємна кристалізація 45 об. %; — об'ємна кристалізація 50 об. %; — об'ємна кристалізація 60 об. %.

Для дослідних матеріалів характерними є три піки екзо-ефектів в областях, які, за даними авторів [2], ідентифікуються як: область I — температур ненасичених та насичених гомогенних твердих розчинів (800—900 °С); область II — температур насичених та пересичених гомогенних твердих розчинів (900—1000 °С); область III — температур лабільних твердих розчинів гексагонального $M_4A_5S_{10}$ та моноклінного $M_4A_5S_2$ (1050—1150 °С).

Для дослідних матеріалів у низькотемпературній області I швидкість утворення зародків значна, а швидкість лінійного росту кристалів — мала. Для дослідних матеріалів групи I за температур 800—860 °С спостерігаються незначні екзотермічні ефекти. Менш інтенсивні максимуми на рентгенограмі на термограмі вказують на появу зародків кристалізації у вказаній області температур, яка співпадає з областю опалесценції матеріалів, що пройшли термічну обробку у градієнтній печі (рис. 2). Саме завдяки появі зародків в області I обумовлено інтенсивне виникнення на другому етапі в області II первинних та вторинних кристалічних фаз з тонкокристалічною структурою. На третьому етапі в області III відбувається інтенсивний ріст кристалів, які рівномірно розподілені в об'ємі, та кристалізація залишкового скла. Про формування тонкодисперсної ситалізованої структури в області температур 1100—1150 °С свідчать високі стрімкі піки на термограмах матеріалів КСК-5 та КСК-10, які відрізняються однаковим вмістом фазоутворюючих оксидів (таблиця).

Зниження сумарного вмісту фазоутворюючих оксидів для матеріалів КСК-1 та КСК-4 призводить до зниження кристалізаційної здатності, на що вказують незначні піки екзоэффектів для даних матеріалів при порівнянні з матеріалом КСК-5. Для матеріалу КСК-7 найвищий вміст Al_2O_3 серед матеріалів групи I позначається на формуванні муліто-кордієритових твердих розчинів за температур 1050—1110 °С. Однак зміщення вказаного інтервалу в низькотемпературну область, зокрема, за рахунок введення ZnO , P_2O_5 , знижує інтенсивність фазоутворення при термічній обробці. Тоді як для матеріалу КСК-5 вказаний механізм реалізується з більшою інтенсивністю вже за 1100 °С за рахунок введення SeO_2 , ZnO . Для матеріалу КСК-10 формування ситалізованої структури з наявністю як основної кристалічної фази твердих розчинів на основі муліту за 1150 °С реалізовано при співвідношенні мол. % $2,0MgO : 2,5Al_2O_3 : 7,6SiO_2$. Забезпеченням тонкодисперсної об'ємно закриталізованої структури для даного матеріалу є, зокрема, співвідношення фазоутворюю-

ючих оксидів, наявність та вміст каталізаторів кристалізації Σ (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , P_2O_5) = 6,0 мас. %.

Отже, процес кристалізації для дослідних матеріалів є ступінчастим, а послідовність появи фаз та фазових переходів є традиційною для системи М—А—S. Залежно від вмісту та співвідношення фазоутворюючих компонентів, каталізаторів кристалізації та продуктів кристалізації матеріали можна розділити на групи: I група: матеріали КСК-1, КСК-2, КСК-3, КСК-4, КСК-5, КСК-6 КСК-7; II група: матеріали КСК-8, КСК-9, КСК-10.

Дослідження процесів фазових перетворень та кристалізації матеріалів груп I та II дозволило встановити, що вони відрізняються не тільки послідовністю появи кристалічних фаз, але й температурами та швидкістю утворення кристалічних зародків, а також швидкістю лінійного росту кристалів. На механізм кристалізації в процесі термічної обробки значною мірою впливає наявність кристалів після варки. Для вихідних матеріалів групи II КСК-8 КСК-9 та КСК-10, які характеризуються мікрогетерогенністю та наявністю тонких призм кристалів муліту, сполучених у снопоподібні агрегати, після термічної обробки за температури 1150 °C основною кристалічною фазою є тверді розчини на основі муліту. Для матеріалів КСК-3 та КСК-7, які мають подібну структуру, після термічної обробки вміст муліту значно знижується, α -кордіериту — підвищується. Це пов'язано з наближенням стехіометричного співвідношення фазоутворюючих оксидів до такого, як для кордіериту для матеріалів групи I.

Одержані матеріали серії КСК за керамічною технологією в умовах низькотемпературної термічної обробки (I стадія — 800—850 °C, 5 год; II стадія — 1050—1150 °C, 5 год) характеризуються об'ємною тонкодисперсною структурою з наявністю основних кристалічних фаз α -кордіериту (20—75 об. %), муліту (2—80 об. %), шпінелі (0—20 об. %) із загальним вмістом 30—85 об. %.

За результатами дослідження фазових перетворень та особливостей кристалізації як оптимальний за характером структури було обрано матеріал КСК-10. Наявність гомогенних зародків кристалів муліту у складі вихідного матеріалу та протікання процесу зародкоутворенням за температури 850 °C забезпечує на другій стадії термічної обробки для даного матеріалу наявність кристалів муліту розміром 1,0 мкм у кількості 80 об. %, що разом з прошарками скла, які виконують роль демпфера, є запорукою високої міцності матеріалу.

Формування ситалізованої високоміцної структури на основі твердих розчинів муліту призводить до блокування мікро-

тріщин, що суттєво позначається на підвищенні в'язкості руйнування матеріалу (до $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Забезпечення високих міцнісних (твердість за Віккерсом $10,4 \text{ ГПа}$, міцність на стиснення 850 МПа), термічних (вогнетривкість $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, ТКЛР $\alpha_{(20-700\text{ }^\circ\text{C})} \cdot 10^7 = 54 \text{ град}^{-1}$) показників поряд з низькою щільністю ($\rho = 2,8 \text{ г/см}^3$) дозволить використовувати розроблений матеріал у складі композиційних бронеелементів для захисту легкоброньованої техніки.

Висновки

У результаті проведених досліджень проаналізовано особливості кристалізації магнійалюмосилікатних матеріалів та вплив модифікуючих добавок на процеси фазоутворення в системі $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Обґрунтовано вибір магнійалюмосилікатної системи та каталізаторів кристалізації для синтезу високоміцних матеріалів. Досліджено механізм кристалізації магнійалюмосилікатних матеріалів в умовах термічної обробки з різним вмістом та співвідношенням фазоутворюючих компонентів.

Виявлено фактори, які обумовлюють формування тонкодисперсної об'ємно закриталізованої структури в умовах двостадійної термічної обробки та забезпечення високого рівня міцності матеріалів у згаданій магнійалюмосилікатній системі: співвідношення фазоутворюючих оксидів (при співвідношенні мол. % $2,0\text{MgO}:2,5\text{Al}_2\text{O}_3:7,6\text{SiO}_2$); тип та вміст каталізаторів кристалізації ($\Sigma (\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5) = 6,0 \text{ мас. \%}$), температурно-часовий режим термічної обробки вихідних матеріалів (I стадія — $850 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 год; II стадія — $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 год).

Встановлено, що забезпечення високих експлуатаційних характеристик (в'язкість руйнування $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, твердість за Віккерсом $10,4 \text{ ГПа}$, вогнетривкість $1350 \text{ }^\circ\text{C}$) та зниженої собівартості за рахунок термічної обробки за температури $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ розроблених високоміцних магнійалюмосилікатних матеріалів на основі вітчизняної сировини дозволяє вважати їх перспективними щодо експлуатації в умовах дії високоенергетичних засобів ураження зі значною проникною здатністю.

Бібліографічний список

1. Кордиерит — перспективний матеріал / Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев. Новосибирск : Изд-во СОРАН, 1999. 166 с.
2. 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.

3. Исследование процесса кристаллизации стекол системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ для синтеза кордиеритовых ситаллов / Меликсетян Л. Е., Кумкумаджян Е. В., Макунян Г. Г., Князян Н. Б. // *Тр. Кольского научного центра РАН*. 2015. № 5 (31). С. 112—116.

4. Стеклообразование и кристаллизация в системе окись магния—глинозем—кремнезем / Н. А. Торопов, Н. А. Сираждинов // *Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах* : науч. изд. / Ин-т химии силикатов АН СССР ; ред.: Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошиц. М. ; Л. : Наука, 1965. С. 193—200.

5. Катализовано зародження кристаллів α - і μ -кордієриту в титаново-кордієритовому стеклі / Калинина А. М., Фокин В. М., Филипович В. Н., Полякова И. Г. // *Катализована кристалізація скла*. М.: Изд-во АН СССР, 1986. С. 90—93.

6. Crystal nucleation on the surface of cordierite glass / Yuritsin N. S., Fokin V. M., Kalinina A. M., Filipovich V. N. // *Ceramic Transactions*. Vol. 30. Nucleation and crystallization in liquids and glasses. Westerville, Ohio: Amer. Ceram. Soc. 1993. P. 379—382.

7. Влияние ZrO_2 на фазовые превращения при синтезе кордиеритовых ситаллов / Воропаева М. В., Кучина М. А., Орлова Л. А., Алексеева Л. А. // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2014. Т. 28, № 8. С 21—24.

8. Исследование фазовых превращений в титансодержащих магниевоалюмосиликатных стеклах и ситаллах для диффузных отражателей / Борткевич А. В., Дымшиц О. С., Жилин А. А. и др. // *Оптический журнал*. 2002. Т. 69, № 8. С. 80—87.

9. *Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы* / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. Минск : Беларус. навука, 2013. 385 с.

10. *Структурные преобразования в стеклах при повышенных температурах* : науч. изд. / Ин-т химии силикатов АН СССР; ред.: Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошиц. М. ; Л. : Наука, 1965. 259 с.

11. Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass-ceramic glazes for floor-tiles / F. J. Torres, E. R. de Sola, J. Alarcón // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. Vol. 352, iss. 21—22. P. 2159—2165. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2006.01.038.

12. Високоміцні муліто-кордієритові матеріали спеціального призначення // О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. В. Бабич та ін. // *Технологія і применення огнеупорів і технічної кераміки в промисленості* : междунар. науч.-техн. конф., Харків, 25—26 апр. 2017 : тез. докл. Х. : Вид. Рожко С. Г., 2017. С. 47—48.

13. Primary phase formation in a $MgO-Al_2O_3-SiO_2+ZrO_2/TiO_2$ glass ceramic / R. Kranold, U. Lembe // 18th Int. Congr. Glass, San Francisco, Calif., ICG 18 Meet. Cuide, (July 5—10, 1998). Westerville, Ohio, 1998. P. AB 59.

References (transliterated)

1. Avvakumov E. G., Gusev A. A. *Kordierit — perspektivnyy material* [Cordierite is a promising material]. Novosibirsk: Izd-vo SORAN Publ., 1999. 166 p. (in Russian).

2. Logvinkov S. M., Semchenko G. D., Shabanova G. N. et al. Printsipy nanostukturirovaniya i vysokotemperaturnogo uprochneniya materialov v mnogokomponentnykh oksidnykh sistemakh [Principles of nanostructuring and high-temperature hardening of materials in multicomponent oxide systems]. *Fizika i khimiya tverdogo tila* [Physics and chemistry of solids], 2010, vol. 11, no. 3, pp. 723—732 (in Russian).

3. Meliksetyan L. E., Kumkumadzhyan E. V., Makunyan G. G., Knyazyan N. B. Issledovanie protsessa kristallizatsii stekol sistemy $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ dlya sinteza kordieritovykh sitallov [Investigation of the process of crystallization of glasses

of the $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ system for the synthesis of cordierite glass cells]. *Tr. Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN* [Proc. Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015. no. 5 (31), pp. 112 — 116 (in Russian).

4. Toropov N. A., Sirazhiddinov N. A. Stekloobrazovanie i kristallizatsiya v sisteme okis' magniya—glinozem—kremnezem [Glass formation and crystallization in the magnesium oxide — alumina — silica system]. *Strukturnyye prevrashcheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh. Nauchnoe izdanie* [Structural transformations in glasses at elevated temperatures. Scientific publication]. In: *t khimii silikatov AN SSSR* [Institute of Silicate Chemistry, USSR Academy of Sciences]; ed.: N. A. Toropov, E. A. Poray-Koshits. Moscow, Leningrad: Nauka Publ., 1965, pp. 193—200 (in Russian).

5. Kalinina A. M., Fokin V. M., Filipovich V. N., Polyakova I. G. Katalizirovannoye zarozhdeniye kristallov α - i μ -kordiyerita v titanovokordiyeritovom stekle [Catalyzed nucleation of α - and μ -cordierite crystals in titanium-cordierite glass]. *Katalizirovannaya kristallizatsiya stekla* [Catalyzed crystallization of glass]. Moscow: Izd-vo AN SSSR [Publishing House of the USSR Academy of Sciences], 1986, pp. 90—93 (in Russian).

6. Yuritsin N. S., Fokin V. M., Kalinina A. M., Filipovich V. N. Crystal nucleation on the surface of cordierite glass. *Ceramic Transactions*, vol. 30. *Nucleation and crystallization in liquids and glasses*. Westerville, Ohio: Amer. Ceram. Soc., 1993, pp. 379—382.

7. Voropayeva M. V., Kuchina M. A., Orlova L. A., Alekseyeva L. A. Vliyanie ZrO_2 na fazovye prevrashcheniya pri sinteze kordieritovykh sitallov [Influence of ZrO_2 on phase transformations in the synthesis of cordierite glass cells]. *Uspekhi v khimii i khim. tekhnologii* [Successes in Chemistry and Chemical Technology], 2014, vol. 28, no. 8, pp. 21—24 (in Russian).

8. Bortkevich A. V., Dymshits O. S., Zhilin A. A. et al. Issledovaniye fazovykh prevrashcheniy v titanosoderzhashchikh magniyevoalyumosilikatnykh steklakh i sitalakh dlya diffuznykh otrazhateley [Investigation of phase transformations in titanium-containing magnesium aluminum silicate glasses and sital for diffuse reflectors]. *Opticheskiy zhurnal* [Optical Journal], 2002. vol. 69, no. 8, pp. 80—87 (in Russian).

9. Volochko A. T., Podbolotov K. B., Dyatlova Ye. M. *Ogneupornyye i tugoplavkie keramicheskie materialy* [Refractory and refractory ceramic materials]. Minsk: Belarus. Navuka Publ., 2013. 385 p. (in Russian).

10. *Strukturnyye prevrashcheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh. Nauch. izd.* [Structural transformations in glasses at elevated temperatures. Sci. ed.]. In: *t khimii silikatov AN SSSR* [Institute of Chemistry of Silicates of the Academy of Sciences of the USSR]; ed.: N. A. Toropov, Ye. A. Poray-Koshits. Moscow, Leningrad: NaukaPubl., 1965. 259 p. (in Russian).

11. 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, iss. 21—22, pp. 2159—2165. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.038.

12. Savvova O. V., Voronov G. K., Babich O. V. et al. Vysokomitsni mulito-kordiyeritovi materialy spetsial'noho pryznachennya [High-strength mulito-cordierite materials of special purpose]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 25—26 aprel'ya 2017, Kharkov* [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Int. Sci. Techn. Conf., 25—26 Apr. 2017, Kharkov]. Kharkov: Rozhko S. G. Publ., 2017, pp. 47 — 48 (in Ukrainian).

13. Kranold R., Lembe U. Primary phase formation in a $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 / \text{TiO}_2$ glass ceramic. 18th Int. Congr. Glass, San Francisco, Calif., ICG 18 Meet. Cuide, (July 5—10, 1998). Westerville, Ohio, 1998. P. AB 59.