

*Д-р техн. наук О. В. Савцова, О. І. Фесенко,
В. Д. Тимофєєв, Я. В. Повідерна
(НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків,
Україна)*

Дослідження термічних властивостей муліто-кордієритових матеріалів

Вступ

Важливість розробки високоміцних муліто-кордієритових матеріалів обумовлена необхідністю створення технічних ситалів. Застосування вказаних матеріалів дозволить вирішити нагальні матеріалознавчі задачі у галузях авіа- та ракетобудування, машинобудування, електроніці, вакуумній техніці, хімічній та нафтовій промисловості [1, 2]. Останні досягнення при розробці нових видів магнійалюмосилікатних матеріалів стосуються, зокрема, створення ударостійких ситалів. Відомі кордієритові склокристалічні матеріали, розроблені вченими компанії Ceramic Developments, Ltd., як елементи композиції є ефективним захистом від високоенергетичних засобів ураження з високою проникаючою здатністю [3]. Важливим аспектом забезпечення ефективної захисної дії бронееlementу для легкоброньованої техніки, поряд зі здатністю руйнувати броньбійний сердечник, його живучістю при обстрілі, є також здатність протистояти дії відкритого полум'я. Саме дія відкритого полум'я за температури 750 °С впродовж 15 хв та горючих сумішей є особливо небезпечною для членів екіпажів броньованих машин. Ефективність використання ситалів на основі системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (M—A—S) як бронееlementів пояснюється їх високою здатністю без деформації витримувати нагрівання до певної температури (температурний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \approx (50 \div 60) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹), а також високими твердістю ($HV \geq 10$ ГПа), в'язкістю руйнування $K_{1c} \approx 3,4$ МПа \cdot м^{1/2}, модулем пружності $E \geq 100$ ГПа.

Для підвищення вогнетривкості ситалу необхідно забезпечити наявність у ньому найбільш тугоплавкої кристалічної фази і гранично зменшити кількість склофази (< 10 об. %) [1]. Для ситалів на основі системи M—A—S, які мають температуру деформації в межах 1275—1370 °С, саме збільшення вмісту кристалічних

фаз кордієриту та муліту дозволить забезпечити їх високу вогнестійкість [4]. Однак, високі температури варіння й термічної обробки магнійалюмосилікатних стекол та значна тривалість процесів кристалізації ударо- та вогнестійких ситалів на їх основі значно погіршують технологічність цих матеріалів, що суттєво підвищує їх вартість та перешкоджає ефективному впровадженню вказаних матеріалів для індивідуального та локального захисту від високошвидкісного динамічного навантаження.

За результатами попередніх досліджень нами було встановлено, що забезпечення високих експлуатаційних характеристик (в'язкість руйнування $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, твердість за Віккерсом 10,4 ГПа, вогнетривкість $1350 \text{ }^\circ\text{C}$) та зниженої собівартості за рахунок проведення термічної обробки за температури $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ розроблених високоміцних муліто-кордієритових матеріалів при низькотемпературній термічній обробці на основі вітчизняної сировини дозволяє вважати їх перспективними щодо експлуатації в умовах дії високоенергетичних засобів ураження зі значною проникаючою здатністю [5]. Однак, в цій роботі не було вивчено таку важливу для розроблених матеріалів термічну властивість, як вогнестійкість, а температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) вивчений недостатньо.

Складність та багатостадійність фазових перетворень, які протікають в скломатеріалах на основі системи $\text{M}-\text{A}-\text{S}$, та значна кількість розплаву обумовлюють істотну непередбачуваність формування структури в заданому фазовому складі внаслідок невідомих меж і швидкостей розчинення в ньому кристалічних фаз матеріалу [6]. Саме формування структури скломатеріалів у системі $\text{M}-\text{A}-\text{S}$ в процесі зародкоутворення та кристалізації при їх термічній обробці є визначальним фактором забезпечення їх фізико-хімічних, зокрема, термічних властивостей. Тому подальші дослідження були спрямовані на визначення ТКЛР та вогнестійкості муліто-кордієритових скло- та склокристалічних матеріалів, розроблених в [5], що і склало мету даної роботи.

Експериментальна частина

Для досягнення вказаної мети, як відзначено вище, нами були обрані розроблені в роботі [5] скло- та склокристалічні матеріали серії КСК (КСК-1, КСК-2, КСК-3, КСК-4, КСК-5, КСК-6, КСК-7 КСК-8, КСК-9 та КСК-10), які суттєво відрізняються оксидним та фазовим складом. Хімічний склад використаних в дослідженнях матеріалів наведено, за даними роботи [5], у табл. 1.

Хімічний склад використаних матеріалів

Маркування матеріалів	Хімічний склад модельних стекол, мас. %				
	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)
КСК-2	8	20	52	TiO ₂ (2,5)	CaO, K ₂ O, B ₂ O ₃ (17,5)
КСК-3	12	30	51	TiO ₂ (3)	CaO, K ₂ O (4)
КСК-4	14	28	45	TiO ₂ , CeO ₂ (5,5)	CaO, K ₂ O (7,5)
КСК-5	9	27	53	TiO ₂ , CeO ₂ , ZnO (6)	SrO, K ₂ O (5)
КСК-6	13	22	49	TiO ₂ , P ₂ O ₅ , ZrO ₂ (12)	SrO (4)
КСК-7	11	29	50	TiO ₂ , ZnO, P ₂ O ₅ , ZrO ₂ (10)	—
КСК-8	9	27	50	TiO ₂ , ZrO ₂ (7,5)	SrO, CaO, K ₂ O (6,5)
КСК-9	11	30	53	TiO ₂ (2)	SrO (4)
КСК-10	9	29	51	TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , P ₂ O ₅ (6)	SrO, B ₂ O ₃ (5)

Температурний коефіцієнт лінійного розширення встановлювали з використанням кварцового вертикального дилатометру ДКВ-5А (ASTM C 372-94 (2007)), вогнестійкість — за ГОСТ 33000—2014.

Результати та їх обговорення

За даними рентгенофазового та диференціально-термічного аналізу, механізм формування структури та фазового складу при термічній обробці для дослідних скломатеріалів I групи (КСК-1, КСК-2, КСК-3, КСК-4, КСК-5, КСК-6 та КСК-7) і II групи (КСК-8, КСК-9 та КСК-10) реалізується за схемою на рис. 1.

Заданий хімічний склад дослідних матеріалів

Залежність відносного розширення дослідних скломатеріалів від температури наведено на рис. 2, значення їх ТКЛР, температуру склування та дилатометричну температуру розм'якшення — у табл. 2. Для дослідного скла КСК-2 значення вказаних параметрів не визначались внаслідок подібності його структури зі структурою КСК-1. Важливим фактором забезпечення зміцненої структури матеріалів при термічній обробці є виключення утворення небезпечних мікротріщин, які виникають під дією мікронапруг на межах фаз внаслідок розходження їхніх ТКЛР або анізотропії розширення однієї фази.

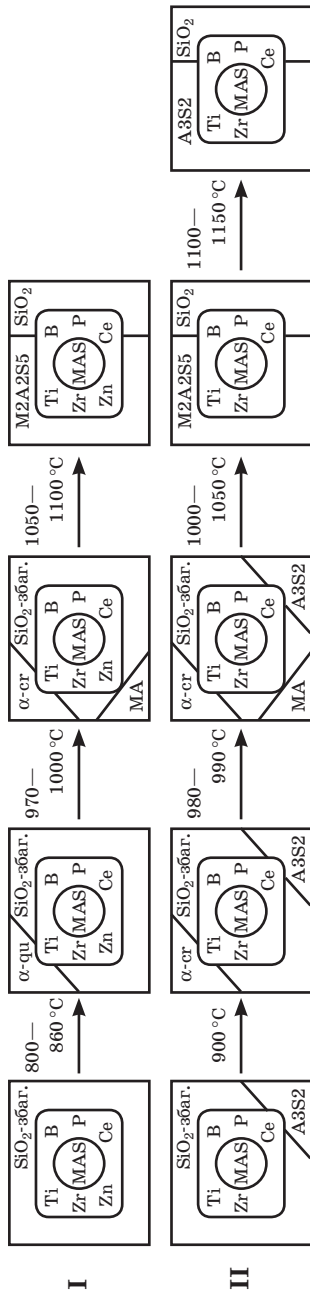


Рис. 1. Блок-схема механізму фазоутворення в дослідних стеклах I та II групи:

SiO₂-збар. — склофаза, збагачена оксидом кремнію; MAS — основна склоутворююча система з вмістом елементів Ti, Zr, Zn, B, Ce, P; кристалічні фази: A3S2 — муліт, M2A2S5 — α-кордєрит, MA — магнійалюмінатна шпінель, α-кв — α-кварц, α-кр — α-кристобаліт

Таблиця 2
Значення ТКЛР розроблених склаоматеріалів, α · 10⁻⁷ град⁻¹, температура склування та дилатометрична температура розм'якшення

Діапазон температур, °С	КСК-1	КСК-3	КСК-4	КСК-5	КСК-6	КСК-7	КСК-8	КСК-9	КСК-10
25—100	54,0	37,3	58,2	47,8	51,9	45,7	43,6	49,8	60,3
25—200	52,8	37,3	58,1	45,6	52,8	47,4	43,9	51,0	59,9
25—300	52,1	37,0	56,6	46,4	52,1	47,5	43,0	51,0	60,0
25—400	51,4	36,4	56,4	46,4	52,2	47,2	43,0	51,4	59,7
25—500	53,3	37,4	57,9	46,8	51,4	45,4	42,8	50,7	59,3
25—600	53,1	37,4	57,4	46,5	50,3	42,7	41,7	49,3	58,5
25—700 (t ₂)	53,5	43,7	57,2	46,6	47,0	44,3	40,6	49,4	56,3
25—800	56,9	40,2	62,9	51,2	54,8	50,4	43,1	52,0	62,1
Температура склування, T _g (t ₁)	720	640	710	700	680	640	740	750	760
Дилатометрична температура розм'якшення, T _{дил} (t ₃)	800	790	810	815	805	790	820	820	810

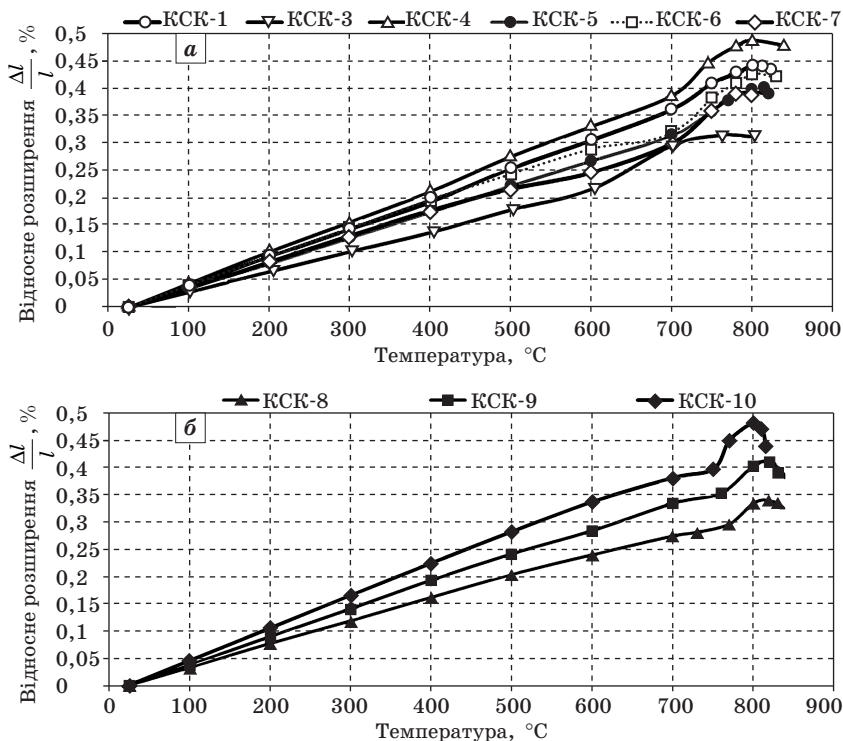


Рис. 2. Залежність відносного розширення скломатеріалів КСК від температури

Розглянемо детально зміну ТКЛР вихідних дослідних стекел при підвищенні температури. Визначальний вплив на ТКЛР дослідних стекел має наявність оксиду алюмінію та бору у їх складі: алюміній та бор знаходиться в чотирьохкоординатному стані, зайвий від'ємний заряд алюмоборокисневого тетраедру компенсується лужним іоном, що викликає зменшення ТКЛР скла. Наявність лужноземельних іонів Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} сприяє збільшенню ступеня зв'язування структурної сітки дослідних стекел, що призводить до зменшення ТКЛР склокристалічних матеріалів на їх основі.

На кривій термічного розширення для дослідних стекел чітко спостерігаються характерні точки — t_1 , t_2 і t_3 [7, 8]. До температури $t_1 \approx 700$ °C, яка є близькою до температури склування T_g , розширення є майже лінійним, внаслідок чого відносне розширення ТКЛР дослідних стекел залишається практично незмінним (табл. 2). При подальшому нагріванні в інтервалі

температур t_1-t_2 відбувається стрибок теплового розширення. Нагрівання в області t_2-t_3 ($\approx 700-800$ °С) знову дає лінійний хід залежності подовження від температури, якому відповідає приблизна сталість ТКЛР. Температура $t_3 \approx 800$ °С — це «дилатометрична температура розм'якшення» ($T_{\text{дил.}}$), яка відповідає в'язкості, за якої відбувається початок розм'якшення скла T_f . Дійсна температура початку розм'якшення скла завжди вища, оскільки температура t_3 при дилатометричних вимірах проходить при деякому навантаженні на зразок. Для дослідних стекел значні показники T_g та дилатометричної температури розм'якшення ($T_{\text{дил.}}$) (рис. 2, а, б) пов'язані зі значним вмістом тугоплавких оксидів у складі стекел. Для дослідних стекел формування кордієритових твердих розчинів дозволяє знизити ТКЛР поблизу температури зародкоутворення ≈ 800 °С (табл. 2), і це може забезпечити формування бездефектної структури при подальшій термічній обробці зразків.

Значення ТКЛР термооброблених скломатеріалів, тобто склокристалічних матеріалів (ситалів), залежать від кількісного співвідношення фаз і, зокрема, від кількості склоподібної фази, яка залишилася у ситалі. Для розроблених склокристалічних матеріалів, які було синтезовано за технологією двостадійної термічної обробки, наявність кристалічних фаз складає: α -кордієрит (20—75 об. %), муліт (2—80 об. %), шпінель (0—20 об. %) із загальним вмістом 30—85 об. % [5]. Такий фазовий склад ситалів дозволяє забезпечити їх більш низький ТКЛР порівняно зі скломатеріалами (табл. 3).

Таблиця 3

Значення ТКЛР розроблених ситалів, $\alpha \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$

Діапазон температур, °С	КСК-1	КСК-3	КСК-4	КСК-5	КСК-6	КСК-7	КСК-8	КСК-9	КСК-10
25—800	48,9	31,8	45,7	37,2	44,8	36,8	38,7	44,8	57,7

Значення ТКЛР для склокристалічних матеріалів I групи визначається вмістом α -кордієриту і є найнижчим для матеріалу КСК-3 з вмістом вказаної кристалічної фази 75 об. %; для склокристалічних матеріалів II групи — вмістом муліту: зі збільшенням муліту ТКЛР збільшується у ряді стекел КСК-8, КСК-9, КСК-10. Так, для склокристалічного матеріалу КСК-10 збільшення вмісту муліту до 80 об. % призводить до загального підвищення його ТКЛР [5]. Наявність алюмомагнієвої шпінелі, що характеризується високим ТКЛР ($\alpha \cdot 10^{-7} \approx (80 \div 90)$ град $^{-1}$),

призводить до виникнення напруг на межах розділу фаз і підвищує значення ТКЛР матеріалу КСК-1.

Дослідження вогнестійкості розробленого склокристалічного матеріалу КСК-10 дозволило встановити, що він витримує термічне навантаження за визначеним режимом (ГОСТ 33000—2014) впродовж 360 хв.

Забезпечення вогнестійкості розроблених склокристалічних матеріалів, яка складає для КСК-10 *RE 360 (h)*, визначає здатність їх протистояти без руйнування дії відкритого полум'я.

Висновки

У результаті проведених досліджень визначено залежність зміни ТКЛР муліто-кордієритових зразків від їх хімічного та фазового складів. Встановлено, що формування кордієритових твердих розчинів дозволяє знизити ТКЛР скломатеріалів поблизу температури зародкоутворення та виключити утворення мікротріщин при подальшій термічній обробці. Встановлено, що визначальний вплив на ТКЛР та вогнестійкість склокристалічних матеріалів має вміст кристалічних фаз α -кордієриту та муліту і склад залишкової склофази.

Встановлено, що забезпечення визначених термічних властивостей (ТКЛР $\alpha = 57,7 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, вогнестійкість *RE 360 (h)*), є визначальним фактором при створенні зміцнених склокристалічних матеріалів, які здатні протистояти без руйнування різкій зміні температур, зокрема дії відкритого полум'я.

Бібліографічний список

1. Брагіна Л. Л., Саввова О. В., Бабіч О. В., Соболев Ю. О. Структура та властивості склокристалічних матеріалів : монографія. Х. : ООО «Компанія СМІТ», 2016. 253 с.

2. Современное состояние разработок в области радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов (обзор) / А. С. Чайникова и др. *Авиационные материалы и технологии*. ФГУП «ВИАМ», 2014. № 6. С. 45—51.

3. Pat. 5060553 USA. *Armor materials* / Jones Ronald W. ; Ceramic Developments (Midlands), Ltd.; 1991.

4. Pat. 2012/0149542 A1 USA. *Sintered cordierite glass-ceramic* / Alharbi Omar A., Hamzawy Esmat M.; King Abdulaziz City for Science and Technology, Riyadh (SA); 2012.

5. Дослідження фазових перетворень та особливостей кристалізації муліто-кордієритових матеріалів в залежності від умов їх термічної обробки / О. В. Саввова, С. М. Логвінков, О. В. Бабіч, Л. С. Кураш. *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2017. № 117. С. 49—62.

6. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики : монография. Х. : Изд. ХНЭУ, 2013. 248 с.

7. Технология эмали и защитных покрытий : учеб. пособие / Я. И. Белый и др. ; под ред. Л. Л. Брагиной, А. П. Зубехина. Харьков : НТУ «ХПИ»; Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2003. 484 с.

8. Сигали: структура, властивості, технологія та застосування : навч. посібник / О. В. Саввова та ін. Харків : НТУ «ХПІ», 2018. 264 с.

References (transliterated):

1. Brahina L. L., Savvova O. V., Babich O. V., Sobol Yu. O. *Struktura ta vlastyvoli sklokrystalichnykh materialiv : monografiia* [Structure and properties of glass-crystalline materials : monograph]. Kharkov, OOO "Kompaniia SMIT" Publ., 2016. 253 p. (in Ukraine).

2. Chaynikova A. S., Voropaeva M. V., Alekseeva L. A. et al. *Sovremennoe sostoyanie razrabotok v oblasti radioprozrachnykh kordieritovykh sitallov (obzor)* [The current state of developments in the field of radio-transparent cordierite glassware (a review)]. *Aviatsionnyie materialyi i tehnologii* [Aviation materials and technologies]. FGUP "VIAM" Publ., 2014, no. 6, pp. 45–51. (in Russian).

3. Ceramic Developments (Midlands), Ltd. *Armor materials*. Inventor: Jones Ronald W. Patent USA, no. 5060553, 1991. (in English).

4. King Abdulaziz City for Science and Technology, Riyadh (SA). *Sintered cordierite glass-ceramic*. Inventors: Alharbi Omar A., Hamzawy Esmat M. Patent USA, no. 2012/0149542 A1, 2012. (in English).

5. Savvova O. V., Lohvinkov S. M., Babich O. V., Kurash L. S. *Doslidzhennia fazovykh peretvoren ta osoblyvosti krystalizatsii mulito-kordiierytovykh materialiv v zalezhnosti vid umov yikh termichnoi obrobky* [Investigation of phase transformations and peculiarities of crystallization of mullite-cordierite materials depending on the conditions of their thermal processing]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Proc. of PJSC "THE URIR NAVED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOHO" Publ., 2017, no. 117, pp. 49–62. (in Ukraine).

6. Logvinkov S. M. *Tverdogaznyie reaktsii obmena v tehnologii keramiki : monografiya* [Solid-phase exchange reactions in ceramic technology: monograph]. Kharkov, KhNEU Publ., 2013. 248 p. (in Russian).

7. Belyiy Ya. I., Guziy V. A., Kazanov Yu. K. et al. / Bragina L. L., Zubehin A. P., eds. *Tehnologiya emali i zaschitnykh pokrytiy : ucheb. posobie* [Technology of enamel and protective coatings : study guide]. Kharkov, NTU "KhPI"; Novocherkassk, YuRGTU (NPI) Publ., 2003. 484 p. (in Russian).

8. Savvova O. V., Bragina L. L., Babich O. V. et al. *Sytaly: struktura, vlastyvoli, tekhnolohiia ta zastosuvannia : navch. posibnyk* [Sitalts: structure, properties, technology and applications : study guide]. Kharkiv, NTU "KhPI", 2018. 264 p. (in Ukraine).

Рецензент канд. техн. наук Костирко І. Ю.