

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**ВИСОКОМІЦНІ СКЛОКОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ**  
**СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ:**  
**БРОНЕСТІЙКІ СИТАЛИ**  
**НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК**

**Харків**  
**ХНУМГ ім. О. М. Бекетова**  
**2021**

УДК 666.266:666.3

B53

#### **Автори:**

**Саввова Оксана Вікторівна**, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова;

**Воронов Геннадій Костянтинович**, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова;

**Фесенко Олексій Ігорович**, асистент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова;

**Смирнова Юлія Олегівна**, старший викладач кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

#### **Рецензенти:**

**Геворкян Едвін Спартакович**, доктор технічних наук, професор кафедри якості, стандартизації, сертифікації та технології виготовлення матеріалів УДУЗТ;

**Федоренко Олена Юрївна**, доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП»

*Рекомендовано до друку Вченою радою ХНУМГ ім. О. М. Бекетова,  
протокол № 9 від 3 квітня 2020 р.*

**Високоміцні** склокомпозиційні матеріали спеціального призначення :  
B53 бронестійкі ситали : навч. посібник / О. В. Саввова, Г. К. Воронов,  
О. І. Фесенко, Ю. О. Смирнова ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва  
ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. – 162 с.

ISBN 978-966-695-520-6

Розглянуті основні відомості про перспективні напрями розвитку броньових структур. Проаналізовано сучасні захисні матеріали, їхні види та сфери застосування. Досліджено особливості складу, структури та властивостей високоміцних ситалів на основі алюмосилікатних стекел. Наведено розроблені високоміцні ударостійкі склокристалічні матеріали на основі алюмосилікатних стекел.

Рекомендовано для студентів вищих навчальних закладів, технікумів та коледжів, які навчаються за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія, а також аспірантів, фахівців, інженерно-технічних працівників профільних установ та військових закладів та підприємств.

**УДК 666.266:666.3**

© О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко,  
Ю. О. Смирнова, 2021

ISBN 978-966-695-520-6

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021

## ЗМІСТ

Передмова.....	6
Вступ.....	8
1 Сучасні захисні матеріали: види, властивості, застосування .....	9
1.1 Перспективні напрями розвитку броньових структур .....	9
1.1.1 Захисні структури для локального та індивідуального бронювання.....	9
1.1.2 Основні вимоги до захисних структур .....	12
1.2 Характеристика матеріалів для бронезахисту .....	14
1.2.1 Металева броня.....	15
1.2.2 Керамічна броня .....	17
1.2.3 Склокерамічні бронематеріали .....	35
1.3 Властивості бронематеріалів .....	38
1.3.1 Механізм взаємодії кулі з бронезахисним елементом .....	39
1.3.2 Мікромеханізми деформування та руйнування кераміки .....	42
Питання для самоконтролю.....	43
Тестові завдання.....	45
2 Високоміцні ситали на основі алюмосилікатних стекол .....	47
2.1 Склокристалічні матеріали на основі системи MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> .....	47
2.1.1 Сучасний стан розробки магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів .....	48
2.1.2 Значення системи MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> при створенні високоміцних матеріалів.....	50
2.1.3 Особливості перебігу процесів фазоутворення в системі MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> .....	53
2.2 Склокристалічні матеріали на основі системи Li <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> .....	58
2.2.1 Галузі застосування літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів .....	58
2.2.2 Діаграма стану системи LiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> .....	62
2.2.3 Особливості кристалізації стекол у системі LiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> .....	64
2.3 Ситали на основі системи Li <sub>2</sub> O–SiO <sub>2</sub> .....	66

2.3.1 Перспективні напрями використання ситалів на основі дисилікату літію .....	66
2.3.2 Дослідження діаграми стану системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ та особливості кристалізації високоміцних літійсилікатних стекол .....	70
2.4 Ситали на основі системи $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .....	73
2.4.1 Основні сфери застосування аортитових ситалів.....	73
2.4.2 Особливості фазоутворення в системі $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .....	77
2.4.3 Особливості кристалізації аортиту в стеклах системи $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .....	82
Питання для самоконтролю.....	83
Тестові завдання.....	84
3 Розробка високоміцних склокристалічних матеріалів для захисту спеціальної техніки та обладнання .....	88
3.1 Розробка методологічного підходу при одержанні високоміцних склокристалічних матеріалів – елементів композиційного захисту спеціальної техніки .....	88
3.2 Вибір високоміцних стекол .....	94
3.2.1 Вибір критеріїв для синтезу .....	94
3.2.2 Вибір системи для одержання алюмосилікатних стекол .....	95
3.3 Встановлення комплексу критеріїв-вимог до скломатриці – основи захисних склокристалічних матеріалів.....	101
3.3.1 Встановлення показників структурної міцності стекол .....	101
3.3.2 Визначення швидкості розповсюдження хвиль в алюмосилікатних стеклах .....	104
3.4 Дослідження склоутворення в стеклах .....	108
3.5 Одержання високоміцних склокристалічних матеріалів .....	112
3.5.1 Вибір режимів термічної обробки та встановлення фазового складу склокристалічних матеріалів .....	112
3.5.2 Встановлення впливу структури на механічні властивості склокристалічних матеріалів .....	114
3.6 Зміцнення склокристалічних матеріалів.....	125



3.6.1 Зміцнення склокристалічних матеріалів іонообмінною низькотемпературною обробкою .....	125
3.6.2 Зміцнення склокристалічних матеріалів шляхом армування дисперсними частинками .....	138
3.7 Оцінка ударостійкості захисних матеріалів.....	147
3.7.1 Емпіричні критерії оцінки бронезахисту керамічних та склокристалічних матеріалів .....	148
3.7.2 Розрахунок ударостійкості та крихкості матеріалів .....	151
3.7.3 Оцінка ефективності бронематеріалу.....	152
3.7.4 Балістичні випробування склокристалічних матеріалів.....	154
Питання для самоконтролю .....	154
Тестові завдання.....	156
Список рекомендованої літератури .....	160

## ПЕРЕДМОВА

Для України важливість актуальної проблеми створення нових захисних матеріалів значно зросла останнім часом у зв'язку з веденням бойових дій. На сьогодні відсутні надійні прозорі ударостійкі бронеелементи для захисту спеціального обладнання та техніки, які мали б знижену вартість та високу технологічність порівняно з керамічними бронеелементами. Ефективним рішенням цієї проблеми є створення прозорих бронеелементів із високою ударостійкістю та прозорістю у видимій частині спектра на основі склокристалічних матеріалів в умовах низькотемпературної варки та термічної обробки з використанням вітчизняної сировини.

Тому розробка наукових основ синтезу нових вітчизняних бронеситалів з високою ударостійкістю відповідно до вимог міжнародних стандартів і технологічні засади їх промислового впровадження, особливо в умовах бойових дій, забезпечить якісне та швидке відновлення змінних захисних прозорих елементів, зокрема, пошкоджених унаслідок вогнепальних та осколкових уражень обладнання та техніки.

Це істотно підвищить забезпечення надійної експлуатації відповідних захисних елементів в умовах високошвидкісних динамічних навантажень, підвищить їхню конкурентну спроможність та значно знизить імпортозалежність у цій галузі.

Цей навчальний посібник поєднує накопичені теоретичні та практичні знання з наукових основ створення високоміцних склокристалічних матеріалів; основних напрямів виробництва, розробки та модифікації нових бронематеріалів на основі ситалів; принципів, методичних підходів, їхніх переваг і практичної реалізації в сфері розробок нових матеріалів військового призначення.

Цей посібник може бути використано у навчальному процесі, він узгоджений з новими навчальними планами з підготовки бакалаврів і магістрів та входить до єдиного блоку навчальних посібників зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія, які готуються до видання кафедрою хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова. Його використання у навчальному процесі сприятиме підвищенню якості підготовки спеціалістів завдяки творчому використанню отриманих знань для виконання конкретних технологічних завдань стандартного та

ситуаційного характеру. При написанні навчального посібника були використані наукові та навчально-методичні матеріали, видані за останні роки за технологією тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів (ТНСМ). Враховані результати наукової роботи нашої та інших кафедр ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, викладені в різних періодичних виданнях.

Цей навчальний посібник є результатом колективної роботи викладачів кафедри хімії та інтегрованих технологій ХНУМГ ім. О. М. Бекетова та їхніх аспірантів, які є фахівцями в галузі технології та теорії ТНСМ. У цьому виданні, зокрема, відображені результати досліджень зі створення нових видів високоміцних склокристалічних матеріалів, які одержані при написанні дисертаційних робіт В. Л. Топчия, та С. О. Рябініна під керівництвом д-р техн. наук О. В. Саввової.

Автори висловлюють глибоку подяку рецензентам – професору, д-р техн. наук Е. С. Геворкяну та професору, д-р техн. наук О. Ю. Федоренко за корисні рекомендації, зроблені в період підготовки посібника, а також із вдячністю приймуть усі зауваження та пропозиції, які виникнуть у процесі апробації цього видання та спрямовані на його вдосконалення.

61002, м. Харків, Україна  
вул. Маршала Бажанова, 17  
Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова  
«Centre ceramic laboratory»

## ВСТУП

Локальні воєнні конфлікти, що супроводжуються масовими кульовими, вогневими та уламковими пораненнями, а також стрімкий розвиток у галузі вибухових речовин, боєприпасів, стрілецької зброї сприяють наростанню балістичної загрози внаслідок недостатнього ступеня захисту військового контингенту та цивільного населення. Тому виникає нагальна потреба у створенні нових видів високоміцних вогнетривких матеріалів, які забезпечать високий рівень бронестійкості елементів для засобів індивідуального захисту та захисту наземної та авіаційної техніки.

Для виготовлення елементів бронезахисту використовуються металеві сплави, керамічні матеріали, полімерні композити, які, поряд із їхнього функціональною ефективністю, характеризуються значними недоліками, зокрема високою вартістю, значною вагою конструкції та складністю технологічного процесу виробництва. Водночас більшість відомих матеріалів для бронезахисту належить закордонним виробникам із США, Німеччини, Росії та ін. На сьогодні в Україні технологічні розробки щодо елементів бронезахисту за наявності вагомих наукових розробок із матеріалознавства та у військовій галузі, сировинної бази та існуючих підприємств проводяться в недостатньому об'ємі та не впроваджуються в практику при проведенні бойових операцій.

Водночас широкого використання набувають захисні склокристалічні матеріали, які використовуються в авіа- та ракетобудуванні (обтікачі антенних апаратів), у машинобудуванні (термостійкі деталі), для виготовлення теплообмінників, обігрівачів, панелей нагрівальних пристроїв, конструкційних елементів високотемпературних агрегатів, лабораторного та кухонного посуду. Високі термічні, механічні властивості та низька щільність таких матеріалів дають змогу використовувати їх як елементи індивідуального бронезахисту. Саме одержання високоміцних склокристалічних матеріалів із підвищеним рівнем термічних, механічних властивостей та бронестійкості є пріоритетним напрямом для оборонного комплексу України.

# 1 СУЧАСНІ ЗАХИСНІ МАТЕРІАЛИ: ВИДИ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ

## 1.1 Перспективні напрями розвитку броньових структур

На сьогодні усе широкі розмаїття захисних бронематеріалів та бронееlementів на їхній основі, які представлені на світовому ринку, можливо розподілити на декілька видів, а саме бронелементи для індивідуального та локального захисту, зокрема для захисту легкої та спеціальної техніки.

### 1.1.1 Захисні структури для локального та індивідуального бронювання

Для індивідуального та локального бронезахисту від впливу високошвидкісних куль і уламків використовується широке коло захисних протикульових і протиуламкових броньових структур з поверхневою щільністю, що не перевищує 50–80 кг/м<sup>2</sup>. Дуже часто такий броньовий захист називають легкою бронєю. Легка броня застосовується в засобах індивідуального бронезахисту – бронезилетах, бронещитах і бронешоломах, для локального бронювання автомобілів, літаків й гелікоптерів. Вимога мінімальності маси захисту призводить до використання як броні незвичайних матеріалів.

Засоби індивідуального бронезахисту (ЗІБ) у різних країнах класифікують залежно від захисних властивостей броні. Клас захисту бронезилета – показник стійкості захисної структури бронезилета до дії конкретного засобу ураження. Дані показники в різних країнах перекликаються, тому можна провести їх зіставлення з деякою мірою наближення (табл. 1.1).

Балістичну загрозу для ЗІБ становлять кулі та уламки снарядів. Кулі можуть мати найрізноманітнішу конструкцію та форму й бути виготовленими з різних матеріалів.

В Україні класи бронезилетів визначають за ДСТУ В 4103–2002, який був прийнятий у 2002 р. Державним комітетом України з питань технічного регулювання та споживчої політики, а розроблений Інститутом проблем матеріалознавства НАН України (табл. 1.2).

Таблиця 1.1 – Класи бронежилетів за вітчизняним та закордонними стандартами

Вітчизняні стандарти	Закордонні стандарти		
ДСТУ В 4103–2002 (Україна)	NIJ Standard–0101.04 (США)	DIN (Німеччина)	CEN (Європа)
1	I	L	BR1
2	II–IIIА	I	BR2, BR3
2а	–	II	SG1, SG2
3	–	II	BR4
4	III	III	BR5
5	–	–	BR6
6	IV	IV	BR7

Таблиця 1.2 – Класи захисту бронежилетів, уражальний елемент

Клас захисту	Засіб ураження	Характеристики уражального елемента – кулі				Дистанція, м
		Калібр, тип	Тип сердцевини	Маса, г	Швидкість, м/с	
1	Пістолет ПМ	9 мм патрон	стальна	5,9	305–325	5
1а	Пістолет АПС	57–Н–181 с			320–345	
2	Пістолет ТТ	7,62 мм патрон 57–Н–134 с	стальна	5,5	415–45	5
2а	Мисливська гладкоствольна зброя	Куля Бреннеке мисливського патрона 12-го калібру	свинцева	35	390–410	5
3	Автомат АК–74	5,45 мм патрон 7Н6	стальна	3,4	890–910	5–10
	Автомат АКМ	7,62 мм патрон 57–Н–231	стальна	7,9	710–740	5–10
4	Автомат АК–74	5,45 мм патрон 7Н10	стальна термозміцнена	3,6	890–910	5–10
5	Автомат АКМ	7,62 мм патрон 57–Н–231	стальна термозміцнена	7,9	710–740	5–10
	Гвинтівка СВД	7,62 мм патрон 57–Н–323С	стальна	9,6	820–840	5–10
6	Гвинтівка СВД	7,62 мм патрон 7Н–13	стальна термозміцнена	9,6	820–840	5–10
6а		7,62 мм патрон 7–БЗ–3	спеціальна	10,4	800–835	5–10
Спеціальний	Холодна зброя	Кинджал, ніж	ніж згідно ДСТУ В 4104	–	Енергія удару – 40–50 Дж	–

Бронежилети залежно від конструктивного виконання поділяються на три типи:

– ТИП А – м'які (гнучкі) бронежилети із захисною структурою на основі спеціальних тканин;

– ТИП Б – напівтверді бронежилети диференціального класу захисту з базовою захисною структурою на основі спеціальних тканин і додатковими жорсткими захисними елементами;

– ТИП В – жорсткі (або напівтверді) бронежилети із захисною структурою на основі жорстких захисних та амортизувальних елементів.

Конструктивно сам бронеелемент основного захисту може складатися з наступних частин (рис. 1.1).

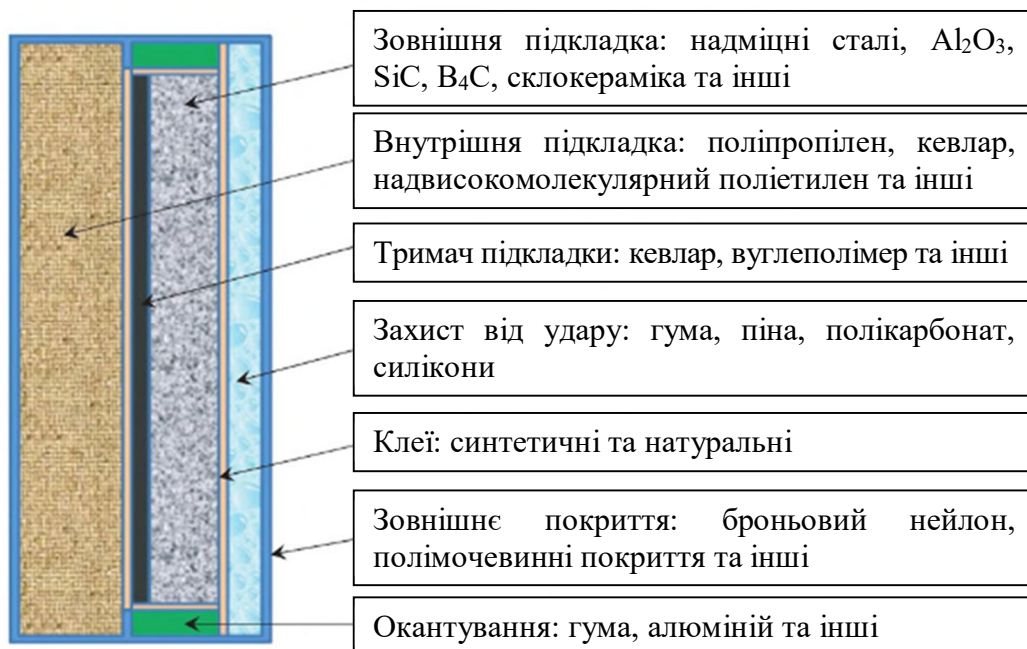


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення поперечного перерізу броньової плити

На рисунку 1.1 проілюстрована багатошаровість броні, кожен шар якої має певне функціональне навантаження. У цій конструкції балістичний захист досягається переважно за допомогою керамічної плитки та композитної основи. Також надає захисних властивостей броні для транспорту композитна лицьова панель, капсульована кераміка та інші ефективні матеріали (рис. 1.2).

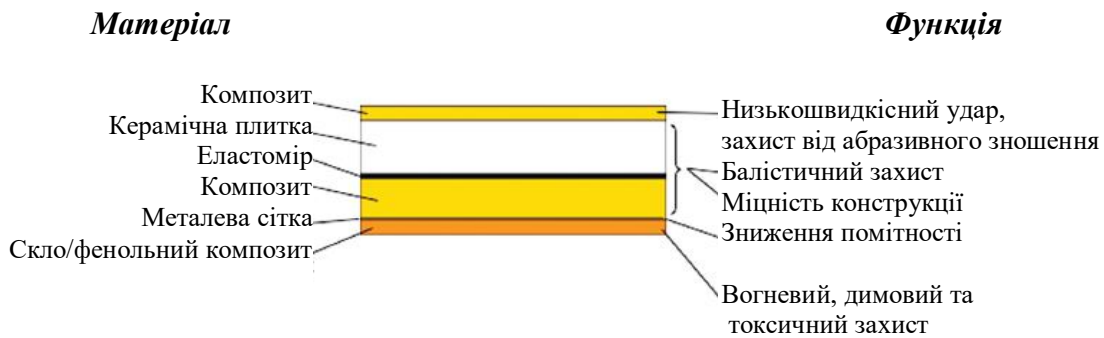


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення системи бронезахисту транспорту

Різноманітні типи захисних систем, що зараз використовуються або розглядаються як потенційно можливі для бойових машин, наведено на рисунку 1.3. Це зображення охоплює тільки ті матеріали, які пасивно захищають транспортні засоби від балістики та вибухових загроз.



Рисунок 1.3 – Приклади захисту транспортних засобів

### 1.1.2 Основні вимоги до захисних структур

За останні роки ЗІБ пройшли чималий шлях еволюції, проте внаслідок найбільшого поширення набули тільки три їхні конструкції – на основі металу, арамідних тканин і комбіновані.

Найбільша проблема сучасного бронежилета полягає в співвідношенні «вага – якість захисту», тобто, досить надійний бронежилет виявляється важким, а той, який має прийнятну



вагу – має низький клас захисту. Рівень бронезахисту ЗІБ більшою мірою залежить від матеріалів, які використовуються при його виготовленні, та меншою мірою від його конструкції. Незалежно від класу, бронезилети можуть бути трьох видів: м'які, жорсткі й напівтверді. Жорсткі бронезилети містять у собі бронепластилини, які виготовляються зі сталі, титану, алюмінію, металокераміки, кераміки або надвисокоміцного поліетилену (НВМПЕ).

Вони дуже відрізняються за своїми властивостями й кожен із цих матеріалів має свої переваги та недоліки. У бронезилетах 4–6 класів захисту, які є ефективними сьогодні, враховуючи види застосовуваної зброї, використовуються бронепластилини з металу, металевих сплавів або металокераміки. Для протикульового захисту бронезилети оснащуються керамічними бронепластилинами, які приймають на себе великий відсоток енергії удару та зменшують бронепробивну здатність кулі шляхом руйнування кераміки. Але такий захист швидко виходить із ладу, та стає ремонтонепридатним. Сучасні броньові сплави дають змогу зменшити товщину панелей в два-три рази порівняно з панелями, що виготовляються зі сталі, а отже, в два-три рази зменшують вагу виробу.

Броня з НВМПЕ, яка використовується в 2-му і 3-му класах захисту, в 5 разів товща за сталеву. Керамічна броня, яка використовується в 5-му класі захисту, також в 2 рази товще сталевій. Живучість такої броні набагато нижча, ніж у аналогічного сталевого екземпляру. Так само створюються проблеми при конструюванні бронезилетів через значну товщину структур із нових матеріалів. Стає практично неможливо розробити виріб прихованого носіння.

Для вибору варіанта комплектації ЗІБ, окрім захисних властивостей, необхідно враховувати також і масу комплекту. Маса екіпірування, при активному фізичному навантаженні, пропорційно впливає на виснаженість особового складу й обернено пропорційно відображається на загальній ефективності їхній дій.

На сьогодні ефективний локальний захист, відповідно до «принципу капусти» – всеохоплюючої концепції захисту *Rheinmetall*, ґрунтується на багаторівневому підході. *Active Defence System*, яку розробила ця компанія, – ефективно діюча як перша лінія оборони – пропонує особливо потужне та інноваційне рішення, що нейтралізує снаряди на підльоті, перш ніж вони влучать у свої цілі. Проте друга лінія оборони, що складається з пасивних рішень, залишається необхідною. До неї, крім

основної броні, входять броньові плити з композиційних матеріалів або кераміки. *Rheinmetall* пропонує в цій галузі для військових користувачів комплексні рішення з одного джерела, зокрема куленепробивні кабіни водія на машинах технічного обслуговування та військових вантажівках. Серія високоефективних рішень *soft-kill* завершує групу концепцій захисту не тільки для наземних машин, але й для гелікоптерів, літаків і кораблів. Системи постановки аерозольної/димової зависи, такі як *Rosy*, роблять машину невидимою для супротивника в разі нападу.

Захист бронемашин сімейства «Тайфун», який відпрацьовувався та створювався фахівцями НДІ Сталі (РФ), включає інтегровану високоефективну керамічну броню для захисту основних проекцій машини, нові рішення з протимінного захисту та нові марки броньових сталей.

У 2016 році Національним університетом оборони України імені Івана Черняхівського було успішно проведено процедуру акредитації лабораторії у Національному Агентстві акредитації України та отримано Свідоцтво з акредитації щодо відповідності вимогам ДСТУ ISO/IEC 17025:2006.

У найближчій перспективі при оцінці балістичної стійкості засобів колективного та індивідуального захисту у Міністерстві оборони України передбачається перехід на стандарти НАТО, зокрема на STANAG 4569 «Методи оцінки рівнів захисту бойових броньованих машин легкої категорії при ураженні боєприпасами кінетичної дії і осколками осколко-фугасних снарядів польової артилерії» та STANAG 2920 «Методика балістичних випробувань для матеріалів особистої броні та бойового обмундирування».

## **1.2 Характеристика матеріалів для бронезахисту**

Традиційно при розробці бронезахисту використовували спеціальні високоміцні сталі та сплави. Вони відрізняються високою твердістю й міцністю, порівняно низькою вартістю та при достатній товщині здатні ефективно протидіяти динамічному впливу від різних уражальних факторів. З-поміж істотних недоліків такої броні потрібно виокремити високу поверхневу щільність (маса бронееlementів, віднесена до його площі поверхні). Порівняно із сучасною керамічною бронею при рівній бронестійкості, маса металевої броні в 2–3 рази вище. Тверді та досить крихкі матеріали, такі як кераміка, часто ефективніші в сфері бронезахисту, ніж сталі або сплави алюмінію.

На сьогодні розроблені та використовуються різноманітні матеріали для виготовлення елементів бронезахисту. Так, для захисту від низькоенергетичних засобів ураження, таких як холодна зброя, револьверні чи пістолетні кулі, широко застосовується гнучка текстильна броня з високомодульних і високоміцних поліарамідних або поліетиленових тканин та волокон. Ефективний захист від високоенергетичних засобів ураження з високою проникаючою здатністю – бронебійних гвинтівкових куль з термозміцненими серцевинами (5-тий та 6-тий класи захисних структур за ДСТУ В 4103–2002) неможливий без використання твердих елементів захисної структури, таких як металеві сплави, керамічні та склокристалічні матеріали.

### 1.2.1 Металева броня

Кращі зразки текстильної та органопластикової броні дають змогу забезпечити захист лише другого та третього класів при поверхневій щільності захисної структури 6–8 кг/м<sup>2</sup>. Для захисту від засобів ураження, що характеризуються більшою кінетичною енергією (кулі автоматів і гвинтівок), необхідно використовувати металеві або комбіновані захисні структури, які включають в себе металеві, композиційні або керамічні бронеелементи. Металева броня як клас включає в себе броньові сталі, високоміцні алюмінієві та титанові сплави.

*Сталева броня.* Найширше застосовується сталева броня. За її допомогою можливе забезпечення захисту аж до п'ятого класу при товщині бронеелементу в межах 5,0–6,5 мм. Подальше підвищення класу захисту при використанні лише сталеві броні неприпустимо у зв'язку з тим, що великі товщини сталевих бронеелементів мають надмірно велику вагу. Номінальна система легування, спосіб одержання та механічні властивості деяких високотвердих броньових сталей, що випускаються промисловістю, наведені в таблиці 1.3. Порівняння механічних характеристик броньових сталей з відповідними характеристиками середньовуглецевих сталей показує, що міцність броньових сталей визначається здебільшого вмістом вуглецю.

*Металева броня на основі сплавів алюмінію та титану.* При збільшенні товщини протикульової металеві броні виключаються найменш енергоємні механізми пробиття броні, що пов'язані з тильним відколом, вигином і розтягненням броні в ділянці впливу кулі, утворенням радіальних

тріщин і подальшому руйнуванні за типом пролому. Гранична швидкість наскрізного пробиття зростає не тільки через збільшення товщини перешкоди, але й внаслідок більш енергоємних механізмів її пробиття. Однак через вагові обмеження ЗІБ збільшення товщини сталеві броні до понад 6,0–6,5 мм не є можливим. При використанні замість сталеві броні високоміцних сплавів титану й алюмінію з однаковою масою товщина титанові броні збільшується в середньому в 1,7 рази, а алюмінієвої – в 2,8 рази, що дозволяє передбачати збільшення протикульові стійкості відповідних захисних структур.

*Титан і титанові сплави.* У ЗІБ використовуються титанові сплави з ( $\alpha+\beta$ )-структурою (BT14, BT23 та інші) та однофазні псевдо- $\beta$ -сплави (ТС6). Також, як і для сталеві броні, велику роль у поліпшенні механічних властивостей титанові броні відіграє подрібнення мікроструктури. Необхідно відзначити, що через низьку теплопровідність титанові сплави при інтенсивному динамічному навантаженні мають схильність до локалізації зсувних пластичних деформацій, тобто утворення смуг адіабатичного зсуву. Тому домінантним механізмом пробиття титанових бронепластин є зріз і вибивання короку. У сучасних загальновійськових протикульових бронезилетах товщину титанові броні збільшено до 9,5 мм.

*Алюмінієва броня.* У чистому вигляді алюміній характеризується низькою міцністю та малою твердістю, тому як самостійний броньовий матеріал не використовується. Але сплави алюмінію з магнієм, цинком, міддю та деякими іншими металами мають вже досить високі механічні характеристики, що забезпечують прийнятний рівень протикульові стійкості. Високоміцні алюмінієві сплави В95, В93 та В96Ц1 мають межу міцності 600–700 МПа, твердість НВ 145–160 і модуль пружності до 72 ГПа. З алюмінієвої броні марок АБТ-101 та АБТ-102 виготовляють корпуси бойових машин піхоти та десанту.

У протикульових ЗІБ до недавнього часу алюмінієва броня лише обмежено застосовувалась. Відомі зразки бронезилетів, у яких алюмінієві сплави використовуються як антитравматичні вставки або для захисту від холодної зброї. Проте в даний час алюмінієва броня починає все ширше застосовуватися й у бронезилетах, і в шоломах, і в інших засобах індивідуального бронезахисту. Роботами АТ Науково-дослідного інституту «Сталі» показано, що цей матеріал дає помітний виграш за масою порівняно з рівностійкою сталеві бронею при використанні його в захисних структурах 2-го класу захисту. При обстрілі пістолетними кулями по нормалі

до поверхні бронееlementу високоміцні титанові та алюмінієві сплави переваг перед текстильною бронею не мають. За вартістю листовий прокат із високоміцних алюмінієвих сплавів у 5 разів, а титанових – у 25 разів перевищує вартість листового прокату з бронесталі. Титанова броня помітно легше рівних за стійкістю алюмінієвої чи сталевій броні.

### 1.2.2 Керамічна броня

На захисні властивості (протикульова стійкість) комбінованої броні позитивний вплив мають такі характеристики керамічного матеріалу:

- низькі значення масової густини кераміки – визначає масові характеристики бронезахисту;

- твердість – визначає ефективність руйнування бронebійної серцевини при взаємодії з керамікою. Загалом бажано, щоб твердість керамічного матеріалу була вищою за твердість бронebійної серцевини, а імпеданс (або акустичний опір) був максимальним;

- міцність на стиск – впливає на живучість броні при обстрілі;

- модуль пружності – визначає хвильову картину, швидкість поширення хвиль напружень у перешкоді;

- в'язкість руйнування – визначає живучість броні при обстрілі та її експлуатаційну живучість;

- характер руйнування кераміки (інтеркристалітний або транскристалітний) – визначає можливості енергопоглинання.

З точки зору захисних властивостей і співвідношення маси до одиниці площі композитна броня, тобто зовнішній керамічний матеріал на міцній, але гнучкій підкладці, перевершує сталь та інші метали. Підвищення якості керамічної броні вкрай важливе для використання в захисних засобах особового складу, авіаційної та ракетної техніки та транспортних засобах. Захист особового складу або персоналу служб безпеки, а також їхніх транспортних засобів і устаткування від ушкодження кулями, шрапнеллю або іншими видами снарядів – складне технічне завдання. Крім балістичних властивостей, тобто здатності зупиняти кулі й шрапнель, броня повинна бути максимально легкою та мати певну гнучкість. Крім того, важлива якомога нижча собівартість.

Таблиця 1.3 – Номінальна система легування, спосіб одержання та механічні властивості високотвердих броньових сталей закордонного виробництва

Марка сталі, країна виробник	Спосіб виплавки	Відповідність маркування держстандартам	Твердість НВ / (HRC)	Межа міцності, МПа	Межа текучості, МПа	Відносне подовження, %	Відносне стиснення, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
44 РФ	ЕДП, ЕШП	45ХНМФА	560–610 / (51–52)	2 050–2 100	1 550–1 700	8–10	30–40	500–600
44С РФ	–	–	– / (55–57)	2 250–2 350	2 000–2 100	–	30	–
MARS 300 Франція	ЕДП + позапічна вакуумування й рафінування	0,50С–0,8Si–4,0Ni–0,4Mo	578–655 / (56–60)	2 180	–	–	–	–
ARMOX 600S Швеція		0,45С–0,8Mn–0,8Cr–2,5Ni–0,65Mo–0,002B	570–640 / (56–60)	–	–	–	–	–
ХН–206 Німеччина	ЕДП, позапічна обробка	35Х2Н2,5МФ	450–500 / –	1 700	–	–	–	–
ХН–113 Німеччина		42ХГМ1Ф	480–530 / –	1 900	–	–	–	–
4340 США	–	40ХН2МФ	477–514 / –	1 900	–	–	–	–
Примітка ЕДП – електродуговий переплав; ЕШП – електрошлаковий переплав.								

Броня на основі кераміки, завдяки низки переваг порівняно з металевими системами, широко використовується в захисних структурах, таких як сидіння та підлогові плити гелікоптера, інженерні машини, бойові броньовані машини, бронежилети та інші. На відміну від сталі, кераміка має в 2–3 рази меншу щільність і, в середньому, в 2 рази більший модуль пружності, що призводить до високих значень швидкості поширення поздовжніх пружних хвиль у межах 10–12 км/с. Привертає до себе увагу надзвичайно висока твердість кераміки у поєднанні з низькою ударною в'язкістю. Саме висока твердість керамік визначає захисну здатність керамічної броні.

Ефективний захист від високоенергетичних засобів ураження з високою проникаючою здатністю – бронебійних гвинтівкових куль із термозміцненою серцевиною (ТЗС) (6 і 6а класи захисних структур за ДСТУ В 4103–2002) неможливий без використання як захисного елемента кераміки. Оксид алюмінію був першим керамічним матеріалом, що застосовувався для облицювання броньованих систем великого об'єму, які захищали від бронебійних гвинтівкових куль. Іншими високоміцними керамічними матеріалами є нітрид алюмінію, карбід кремнію, карбід бору, диборид титану.

#### *Характеристика конструкційних керамічних матеріалів*

Звичайною технологією отримання керамічних виробів є спікання при високій температурі попередньо відпресованих заготовок (корундова кераміка). Якщо при спіканні відбуваються хімічні перетворення, то таку кераміку називають реакційно-спеченою (карбід кремнію). Порівняно з іншими видами кераміки, карбід кремнію характеризується унікальними властивостями: високими твердістю, зносостійкістю, теплопровідністю, вогнетривкістю, міцністю та щільністю в 2,5 рази нижчою, ніж у сталі. До того ж, найважливішим показником карбіду кремнію є його порівняно низька вартість.

Малопориста структура керамічних виробів з високим рівнем механічних властивостей може бути досягнута шляхом гарячого пресування вихідних різнофракційних керамічних порошків при високій температурі. Наприклад, за допомогою гарячого пресування при температурі 2 200 °С отримують кераміку на основі карбіду бору.

Функцію бронезахисту виконують міцні керамічні матеріали на основі карбіду бору  $B_4C$ , що істотно знижують масу броньового захисту, а

також на основі дибориду титану  $TiB_2$ , що мають найбільшу твердість і модуль пружності. Однак висока вартість їхнього виробництва істотно обмежує сферу їхнього застосування (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Властивості бронематеріалів

Матеріал		Модуль пружності $E$ , ГПа	Щільність $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Швидкість хвилі, м/с	Твердість HV, кг/мм <sup>2</sup>	Відносна вартість за одиницю об'єму
$Al_2O_3$	85 %	250	3,45	8,510	970	–
	99 %	375	3,92	9,580	1 720	0,5–1,5
Нітрид алюмінію		330	3,30	10,000	1 100	–
Карбід кремнію	SSS	400	3,20	~11,010	2 800	4,0–5,0
	HS	370	3,20	~10,000	2 700	5,0–6,0
Диборид титану		570	4,48	11,330	3 350	>12,0
Карбід бору		450	2,50	13,420	4 800	5,0–7,0
Склокераміка (силікат літію)		90	2,50	~6,000	580	>1,5

Однак наявні на сьогодні численні види керамічних матеріалів виготовляють переважно з синтетичної, а не природної сировини. Це пояснюється відсутністю природних матеріалів, що характеризуються необхідними властивостями, і складністю виробничих процесів, що потребують сировини з високими фізико-хімічними властивостями. Важливо пам'ятати, що розвиваються не тільки самі матеріали, а й технологія виробництва, конструкція броні та галузі її застосування.

Щоб забезпечити високі та стабільні балістичні характеристики, процес синтезу бронестійких матеріалів повинен бути контрольованим. Процеси отримання кераміки можна розділити на менш вартісні (металокераміка) і більш вартісні (кераміка гарячого пресування). Використання вартісної кераміки обґрунтовано, коли головним критерієм вибору матеріалу є можливість зниження ваги з розрахунку на одиницю поверхні (наприклад, карбід бору або карбід кремнію). Оксид алюмінію можна використовувати, коли лімітуючим фактором виявляється вартість матеріалу, а не його вага.

#### *Оксид алюмінію*

До теперішнього часу кераміка з оксиду алюмінію залишається найпопулярнішим керамічним матеріалом, що пояснюється оптимальним співвідношенням його порівняно високих експлуатаційних властивостей і низької собівартості.



Оксид алюмінію використовують, як для захисту від куль малого калібру (5,56 мм), так і від снарядів великих калібрів (35–105 мм). Для поліпшення механічних властивостей кераміки даного типу до її складу вводять певні добавки (наприклад, оксид цирконію). Оксид алюмінію є найменш крихким і найдешевшим сучасним керамічним матеріалом, що важливо для більшості видів броні. Однак вказана броня має серйозний недолік, що полягає в порівняно великій вазі. Її випускають у вигляді виробів різноманітної форми, а отримують її переважно методом пресування у формі та спікання.

У 2005 році ринкова ціна оксиду алюмінію складала приблизно 50 дол./кг, карбиду кремнію – 150 дол./кг, карбиду бору – 400 дол./кг. За період із 2005 по 2015 роки вдалося дещо знизити вартість цих матеріалів шляхом удосконалення технологічного процесу їх одержання, але й зараз вони залишаються доволі вартісними порівняно з іншими видами броньових елементів.

#### *Карбід і нітрид кремнію*

Ці керамічні матеріали використовують частіше, коли необхідно знизити вагу виробу. Вони мають такі особливості синтезу: синтез SiC з елементів, розчинів чи розплавів, осадженням з парогазової фази, в низькотемпературній плазмі кремнійорганічних сполук.

Синтез SiC при термообробці включає:

- низькотемпературний синтез безкисневих сполук (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) з ультрадисперсних вихідних компонентів органічного походження;
- низькотемпературний синтез SiC при термообробці гелів із гідролізованного етилсилікату;
- механохімічне ініціювання синтезу SiC;
- карботермічний синтез нанокристалічного карбиду кремнію.

Випускають три основні типи нітриду кремнію:

- хімічно зв'язаний нітрид кремнію;
- нітрид кремнію гарячого пресування;
- спечений нітрид кремнію.

Як і кераміку з оксиду алюмінію, нітрид кремнію випускають у вигляді виробів різної геометричної форми та розмірів.

#### *Карбід і нітрид бору*

Карбід бору, як матеріал відрізняється високою зносо- та корозійною стійкістю, твердістю, вогнестійкістю, стійкістю до високих температур та низькою щільністю.

Способи отримання карбїду бору включають:

- синтез за прямою реакцією між бором і вуглецем (відновлення оксиду бору або борної кислоти вуглецем);
- відновлення за присутності вуглецю (оксиду бору магнієм чи хлориду бору воднем);
- високочастотний спосіб, що дає змогу забезпечити однорідність одержаного матеріалу завдяки рівномірному нагріванню суміші вихідних компонентів (електродуговий синтез, синтез при гомогенному змішуванні та магнієтермія);
- термічне розкладання органічних речовин.

Ці способи відрізняються використанням різної вихідної сировини, температурою перебігу реакцій, продуктивністю, чистотою отриманих продуктів та їхнім цільовим призначенням. При одержанні карбїду бору у промислових масштабах застосовують метод відновлення борного ангїдриду вуглецем.

Методи одержання нітриду бору включають:

- синтез нітриду бору з простих речовин (азотування бору);
- синтез нітриду бору методом відновлення-азотування (відновлення-азотування кисневих сполук бору при нагріванні);
- осадження з газової фази (високотемпературна взаємодія амїаку з органічними чи галогенїдними сполуками бору).

Незважаючи на низьку вагу та високі механїчні властивості цих матеріалів, їхніми головними недолїками є крихкість та висока вартість, що значно обмежує їхнє використання.

#### *Аналіз світового досвіду застосування броньової кераміки*

*Основні виробники.* Загально відомо, що озброєння та матеріали для бронезахисту перебувають у постійному протиборстві. На початку конфлікту в Іраку військовий персонал США використовував броньові керамічні пластини для захисту від стрїлецької зброї (англ.: small arms protective inserts, SAPI) у складі броні *Interceptor*. У травні 2005 року, через високі втрати 2004 року, командування військових сил (ВС) США зажадало заміни броні SAPI на ефективнішу. Посилені плиточки (англ.: Enhanced SAPI, ESAPI) мають підвищену товщину та масу (табл. 1.5). Середня маса однієї плиточки становить близько 2,5 кг. Плиточки ESAPI захищають від шрапнелі, куль калїбром 9 мм та іншого великокаліберного озброєння, зокрема бронепїрїючих (англ.: armor-piercing, AP) сердцевин.

Таблиця 1.5 – Розміри та маса пластин ESAPI

Типорозмір	Габарити, см (товщина 8 мм)	Маса, кг
Екстрадрібний (Extra small)	18,4 × 29,2	1,70
Дрібний (Small)	22,2 × 29,8	2,08
Середній (Medium)	24,1 × 31,8	2,50
Великий (Large)	26,0 × 33,7	2,85
Екстракрупний (Extra large)	28,0 × 35,6	3,25
Бічні плити (Side plate)	15,0 × 20,0	1,00

Серед інших елементів захисту можна назвати захист для горла, коміркової області та паху, дельтоподібних м'язів і допоміжні елементи. У таблиці 1.5 наведені розміри та маса керамічних пластин ESAPI.

У 2007 році рівень стандартів бронежилетів був знову підвищено до рівня X-SAPI (підвищений рівень захисту від куль із твердосплавною серцевиною). Маса плит X-SAPI на 10 % більша, ніж у ESAPI, а рівень балістичного захисту та інших властивостей вище, при збереженні колишньої собівартості. Типова товщина керамічної плитки для захисту від різних видів озброєнь становить: 4 мм – для пістолет-кулеметів і пістолетів; 5,5 мм – дрібнокаліберних гвинтівок; 6–7 мм – АК 47 та інших автоматів, і 8–10 мм для різних бронебійних снарядів (НАТО 7,62 мм та ін.).

У ряді оптимальних сучасних керамічних бронесистем плитка з SiC або B<sub>4</sub>C товщиною 6,5 мм на підкладці з кевларового композита тієї самої товщини здатна зупинити бронебійний снаряд калібру 7,6 мм при пострілі з близької відстані з початковою швидкістю 800 м/с. Якщо використовувати замість кераміки сталь, то був би потрібен шар завтовшки 10 мм, маса якого втричі більша. Плитка з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> завтовшки 6,0 мм на відповідній підкладці може витримати кулю калібру НАТО 5,56 мм при пострілі з близької відстані з початковою швидкістю понад 1 000 м/с. У цьому випадку при використанні сталі потрібна була б плитка завтовшки 10 мм. Оптимальним матеріалом для плиток X-SAPI є гарячепресований карбід кремнію.

Випробування броні X-SAPI були призначені на 2008 рік із запуском у виробництво на початку 2009 року, проте в процесі виробництва відзначалися значні затримки. Військові сили США замовили броню ESAPI і X-SAPI (без обмежень за термінами та обсягами) на загальну суму 6 млрд доларів. Ця сума розподілилася на трьох

постачальників: *BAE Systems* (2,8 млрд дол.), *Ceradyne* (2,4 млрд дол.) і *Protective Group* (1,2 млрд дол.). Початкові замовлення постачальникам становили по 500 комплектів плиток X-SAPI і ESAPI. Передбачається, що ВС США можуть придбати 1 млн плиток X-SAPI протягом 5 років. Компанія *Ceradyne* планувала поставити для ВС США X-SAPI до кінця 2009 року в кількості 120 000 наборів. На сьогодні у ВС США є в запасі 2 млн плиток ESAPI, вироблених 12 різними компаніями. При цьому ресурс таких плиток до потреби в заміні становить близько 4 років. Крім *Ceradyne* і *BAE*, існує безліч інших потенційних виробників: *Superior Graphite*, *Morgan*, *CeramTec*, *ETEC*, *MCubed Technologies*, *Schunk*, *Saint-Gobain*, *CoorsTek* та інші.

Компанія *Armour Works* висловлювала побоювання, що більші й повільні снаряди зможуть пробивати сучасну керамічну броню. Якщо оцінювати за масою (з огляду на броню для транспорту), то на ринку керамічної броні, як і раніше, переважає оксид алюмінію, а панування за вартістю належить карбїду кремнію. Попит у США на броню зі спеченого й гарячепресованого SiC у 2008 році оцінювався приблизно в 150–200 млн дол. (зокрема броня для особового складу та для транспорту), а основними постачальниками були компанії *Ceradyne*, *BAE Systems*, *Saint-Gobain*, *CoorsTek* та *Morgan*. У масовому вираженні це відповідає близько 1 200 т/рік. Приблизно дві третини від маси виробів припадає на броню для транспорту, третина – на бронежилети.

З точки зору економічності вибір оптимальної броні залежить не лише від її вартості, але й від ефективності її використання окремими підрозділами та багатьма іншими факторами. Наприклад, війська швидкого реагування можуть бути спрямовані до місця дій повітрям разом із транспортом. Броню часто скидають окремим десантом, і особовий склад повинен самостійно здійснити навішення броні в лічені години після висадки. У таких умовах важливим критерієм є мінімальна маса й можливість швидкого та простого кріплення броні. Комплекти навісної броні для легких бронетранспортерів (БТР) виробництва *BAE (Armor Holdings)* і *The Protective Group* коштують близько 50 тис. доларів. Серед БТР можна назвати чотириколісний *Guardian* і восьмиколісний *Stryker*. Такі БТР зазвичай мають броню завтовшки 14 мм для захисту від дрібнокаліберних озброєнь, але її можна посилити для захисту від важчих знарядь.

Бойова броньована машина *Stryker*, завдяки своїй підвищеній гнучкості та маневреності, а також простоті авіадоставки порівняно з

танками, успішно використовувалася арміями США та Великобританії. Однак, цей тип машин теж потребує застосування бронееlementів, що не призводитимуть до погіршення їхніх експлуатаційних показників. Броня для БТР зазвичай набагато дешевша та збирається з пластин правильної форми: шестистійників або квадратів. Дрібні елементи дають змогу уникнути поширення ушкоджень на велику площу. При цьому важливо, що зруйновані фрагменти залишаються зафіксованими на підкладці. Незважаючи на спад інтенсивності конфліктів в Афганістані та Іраку, очікується збереження високих темпів зростання ринку БТР, оскільки є попит на поліпшені легкі БТР, стійкі до мін або засад.

Військові сили США й НАТО планують використовувати комплекти керамічної навісної броні для більшості великих вантажівок на дійсній службі. У штурмових шоломах ВС США сучасної конструкції часто використовуються захисні елементи з карбіду бору. Керамічна броня також іноді застосовується для захисту від ножових поранень – для цього достатньо плиток завтовшки 2 мм. Броню з карбіду бору можна виготовляти шляхом гарячого пресування або спікання. До того ж спікання набагато дешевше: ціна становить 60–70 % від вартості гарячепресованих виробів. Однак максимальний розмір таких виробів є меншим (до 100 мм × 100 мм) порівняно з виробами, що одержують за методом гарячого пресування (300 мм × 300 мм і більше).

Крім того, низка компаній і наукових центрів отримували карбід бору методом вільного спікання, однак для цього необхідні дуже вартісні, тонкодисперсні порошки. Під час їх ущільнення та спікання відбувається значна усадка, що значно обмежує розміри та ускладнює контроль форми виробів. Вчені з Технічного університету штату Джорджія (США) розробили метод вільного спікання карбіду бору. Для експлуатації нової технології створена компанія *Verco Materials*. Основна перевага методу – можливість отримання виробів складної форми шляхом компресійного спікання (sinter/HIP), що дає змогу досить дешево отримувати броню для захисту рук і ніг. На ці розробки в галузі нанопорошків карбіду бору адміністрація DARPA виділила грант у розмірі 885 тис. дол. США строком на 4 роки.

При виготовленні бронезилетів керамічні плитки кріпляться на підкладку з просоченого смолою волокнистого композиту. Вміст смоли невеликий, щоб підвищити схильність матеріалу до розшарування, і, отже, поліпшити розсіювання енергії при попаданні снаряда.

Спектр використовуваних волокон досить широкий, але найпоширенішими є: скловолокно, кевлар, високомолекулярний поліетилен («Dyneema»), параамід («Twaron») або поліетиленові волокна. Основним критерієм при виборі матеріалу є його міцність на одиницю маси. Іноді кераміку кріплять на сталеву або алюмінієву пластину, але при цьому найчастіше використовують гнучкий проміжний шар композиту, пом'якшуючий удари. Металева підкладка істотно покращує захист при багаторазових влучаннях, але при цьому, вона важить набагато більше. Там, де потрібна мінімальна маса, наприклад, в сфері броні для гелікоптерів, частіше використовуються карбід бору та карбід кремнію.

Карбід кремнію коштує дешевше, ніж гарячепресований карбід бору, але у SiC вище щільність, і іноді – слабкіші захисні властивості. У бронюванні літаків з постійною геометрією крила необхідно захищати великі площі, оскільки часто використовується SiC через його дешевизну порівняно з B<sub>4</sub>C. Однак, нещодавно виявлені проблеми у броні з B<sub>4</sub>C при попаданні снарядів із високою енергією. Зниження очікуваної захисної дії пояснюється утворенням шарів аморфного матеріалу в точці потрапляння (близько 2 нм), що полегшує розвиток великих тріщин. Подальші дослідження показали, що проблему можна вирішити, змінивши склад або розмір зерна бронематеріалу. Фінансована армією США робота показала, що насичені бором гарячепресовані карбідні композиції (порівнюючи з B<sub>4</sub>C), наприклад, при мольному співвідношенні B:C = 7:1, мають істотно більш високу тріщиностійкість і твердість. Очікуються подальші докладні дослідження балістичних властивостей цього матеріалу.

Гарячепресований диборид титану щільніше карбиду бору, але високий модуль пружності та твердість роблять його перспективним для бронювання транспортних засобів. Цей вкрай вартісний матеріал, здатний витримувати попадання дуже важких снарядів, таких як бронебійні протитанкові снаряди з вольфрамовим або урановим наконечником, які є найбільш небезпечними для броні.

Компанія *MCubed Technologies* запатентувала легкі бронематеріали на основі реакційноспеченого SiC (RBSC). Він коштує дешевше й має щільність нижче, ніж у гарячепресованих SiC. Та сама компанія виробляє й реакційноспечений карбід бору (RBBC) із щільністю 2,57 г/см<sup>3</sup>, що на 15 % нижче, ніж у спеченого SiC. Компанія *MCubed Technologies* заявляє, що RBBC не поступається за захисними властивостями гарячепресованому карбиду бору. *MCubed Technologies* також володіє

технологічною ліцензією від компанії *Lanxide* на різні метало-керамічні композиції з просоченням, а також розробила різні способи синтезу на базі надвисокочастотного (НВЧ) нагрівання. Інші оригінальні поєднання твердих фаз пропонує компанія *BAE Systems Advanced Ceramics*, яка описує свій матеріал як поєднання карбїду кремнію та бору. Властивості бронематеріалів компанії *Saint-Gobain* наведені в таблиці 1.6.

Надшвидке зростання попиту на керамічну броню для військ США, практично в шість разів за 2004–2007 роки, не зміг зберегтися на тому самому рівні й зменшився в 2008–2009 роки. Висока собівартість і велика маса існуючих на сьогоднішній день матеріалів – серйозний недолік. Повний бронекompлект важить понад 12 кг. Згідно з прогнозами, застосування спечених матеріалів, таких як Si–SiC, у найближчі кілька років буде зростати швидше, ніж гарячепресованих. Плитки для бронезилетів нового покоління, X-SAPI, проєктуються для захисту від куль високої швидкості з вольфрамовою серцевиною. При цьому плита зі спеченого карбїду кремнію збереже практично ту саму товщину (8 мм), що і у E-SAPI і поважчає, але лише на 10 %.

Водночас значна ділянка руйнувань керамічного шару, поряд зі значними деформаціями підкладки в місці удару, зокрема, у вигляді розшарувань шаруватих пластиків на значній площі, обумовлюють низьку, порівнюючи з гомогенною сталлю, живучість керамічної броні при обстрілі. Через зазначені причини, протягом декількох десятиліть, сфера її застосування практично обмежувалася об'єктами, при обстрілі бронезахисту яких низька живучість не була критичним фактором – літальними апаратами, насамперед, гелікоптерами, і авіаційними засобами індивідуального бронезахисту.

У наземній техніці засоби ураження широко представлені боеприпасами (патронами) автоматичної стрілецької зброї калібром від 5,45 (5,56) мм до 14,5 мм, а також малокаліберних автоматичних гармат із твердосплавними й важкосплавними бронейними серцевинами. Механізм їхнього спрацьовування та руйнування при взаємодії з керамічним шаром броні істотно відрізняються від механізму, що є характерним для серцевини з високоміцної сталі. З цієї причини було розширено діапазон використовуваних керамічних матеріалів, зокрема завдяки включенню в нього деяких карбїдів і боридів, зокрема диборида титану.

Таблиця 1.6 – Властивості бронематеріалів компанії *Saint-Gobain*

Склад та фізичні властивості	Одиниця вимірювання	Бронематеріал							
		Hexoloy спечений	CRYSTAR RB реакційноспечений	Silit SKD реакційноспечений	Norbide гарячепресований	T196 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	T198 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Saphikon (Сапфір)	TZ3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> )
Основна фаза	–	SiC			B <sub>4</sub> C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Щільність	г/см <sup>3</sup>	3,13	3,10	3,05	2,51	3,75	3,80	3,97	4,00
Твердість (за Кнупом, навантаження 100 г)	кг/мм <sup>2</sup>	2 800	–	–	2 800	2000	–	2 200	–
Міцність на вигин при 20 °С (зразок: балка 3×4×45 мм)	МПа	380	200	250	425	300	320	760– 1 035	320
Міцність на стиск, при 20 °С	МПа	1 600	850		3 900	> 2 000			
Міцність на діаметральне стиснення при 20 °С (зразок: диск діаметром 20 мм та товщиною 5 мм)	МПа	80	60		100	70			75
Модуль пружності при 20 °С	ГПа	410	300–380		440	300	380	435	340
Модуль Вейбулла	–	10	10		–	–	–	–	–
Число Пуассона	–	0,14	0,19		0,18	0,15	–	0,27– 0,30	–
Трщиностійкість при 20 °С, метод SENB	МПа·м <sup>1/2</sup>	4,60	4,0		3,1	4,0	3,5	–	5,8



Розроблена та прийнята на озброєння протикульова й противоснарядна композитна броня з корундовою керамікою *Mexas* німецької фірми *Ingenieurbüro Deisenroth (IBD)*. Броня модульної конструкції використовується як навісний захист на готову конструкцію броньованої машини зі сталі або алюмінієвих сплавів. Зазначена практика поширюється на всі різновиди комбінованої броні, призначеної для захисту від бронебійних боеприпасів, із калібром понад 12,7 мм. Бронемодулі *Mexas* використовувалися для підвищення рівня захисту вже існуючих бойових машин, серед яких: танк Leopard 2 (Швеція Strv 122), бронетранспортер *Dingo ATF*, розвідувальний броневантаж *Fennek* та інші. Пізніше, починаючи з 2005 року, замість бронемодулей *Mexas* компанією розробником були створені модулі вдосконаленої комбінованої броні *AMAP (Advanced Modular Armour Protection)*.

Крім компанії *Ingenieurbüro Deisenroth (IBD)* розробниками й виробниками бронемодулей пасивного захисту бойових броньованих машин (ББМ) легкої категорії є канадська компанія *DEW Engineering and Development* (навісні модулі багатоцільових ББМ «Страйкер» та її варіанти – машини WCVD), і швейцарська компанія *RUAG Land Systems* (комплекти бортових модулів *SidePro* та модулів захисту горизонтальних проєкцій *RoofPRO-P* машини CV90).

*Порівняльна характеристика бронеелементів на ринку.* Орієнтовна ціна типових комплектів плиток для бронежилетів становить: карбід бору – 500 дол., карбід кремнію – 300 дол., оксид алюмінію – 70–100 дол. Плитка з карбіду бору зазвичай важить 2,5 кг, для інших матеріалів ця цифра вище. Для бронежилета, як мінімум, потрібні передня й задня плитка з композитною підкладкою. Жорстка цілісна конструкція обмежує рухливість і може спричинити незручності носіння. З іншого боку, цілісна керамічна броня часто є найлегшою, і здатна витримувати численні попадання. Плитки також можуть вбудовуватися в безрукавку з підкладкою. Така конструкція з множинними плитками забезпечує більший комфорт її носіння для людини.

Сектор керамічних бронематеріалів умовно можливо розділити на дві групи. До першої належать підприємства з виробництва керамічних матеріалів, а до другої – підприємства, які вбудовують керамічні плитки в комплекти броні. Дві ці сфери діяльності рідко поєднуються в одній компанії, хоча є й винятки: *Ceradyne* і *BAE Systems Advanced Ceramics* (у минулому *Cercom*) у США.

Компанія *Armor Works* поставляє вкладиши E-SAPI, а також спеціалізується на захисті гелікоптерів та інших військово-транспортних засобів, таких як високомобільний багатоцільовий колісний транспортний засіб (ВМКТС, амер. НММWW) і швидкохідних ударних машин (амер. FAV). При надходженні недавніх великих замовлень вони об'єдналися з заводами компанії Morgan AM&T для постачань керамічних плиток для бічних вставок бронежилетів.

Компанії *CoorsTek*, *CerCo* і *CeramTec ETEC* – великі постачальники броньових плиток з оксиду алюмінію для ринку США. До 2006 року італійська компанія *Bitossi* стала найбільшим європейським постачальником плиток з оксиду алюмінію, обігнавши *Morgan* і *ETEC* (зараз: *CeramTec ETEC*). Ізраїльська керамічна компанія *Rami* (зараз – частина *Saint-Gobain*) також широко представлена на європейському та американському ринках. Серед інших європейських постачальників широко відома компанія *CoorsTek* і *Sintec* (тепер це частина *Kennametal*).

Американські виробники: *Saint-Gobain*, *Ceradyne* і *BAE (Cercor)* є великими постачальниками керамічних бронематеріалів як в Європі, так і в США; особливо в частині більш вартісних і екзотичних видів кераміки: гарячепресованих боридів і карбідів. *Saint-Gobain* є постачальником броньових плиток зі спеченого  $\alpha$ -SiC (наприклад, розміром 100 мм × 100 мм). Компанія *Saint-Gobain* також виготовляє плитки з реакційно-спеченого карбиду бору. Ціна на плитки з карбиду бору значно знизилася в 2004–2007 рр., здебільшого, завдяки зниженню розміру. *Saint-Gobain* також продає готову шихту для виробництва спеченого SiC за ціною 25–30 доларів за один кілограм. Вкрай мало європейських фірм мають спеціалізовані гарячі преси: тільки *ESK Ceramics* (тепер частина групи *Ceradyne*), *Sintec* (частина групи *Kennametal*) і шведська *AC Cerama* (тепер частина *CoorsTek*). Керамічні плитки виробництва американських фірм *BAE (Cercor)*, *Morgan* або *Ceradyne* імпортуються в Європу для виробництва відповідних засобів бронезахисту. У 2007 році компанія *Haldenwanger*, європейська філія групи *Morgan* у Німеччині, стала виробляти невеликі кількості броні, що складалася з  $Al_2O_3$  і SiC. Плитки також випускаються підрозділом *Morgan-Carbon Division*, а бронежилети на їхній основі збирає філія цього підприємства – компанія *NP Aerospace* в Ковентрі (Великобританія).

Керамічну броню з карбіду бору європейським клієнтам поставляють *Saint-Gobain*, *CoorsTek*, *Sintec* і *Morgan Advanced Ceramics*. Істотно нижчий попит на керамічну броню з дибориду титана задовольняють компанії *Ceradyne* і *Saint-Gobain*. Армований вуглецевим волокном SiC виробництва *SGL Carbon* здатний, за заявою виробника, витримувати багаторазові попадання в одну й ту саму точку.

Кераміка під назвою *Tavcor* рекламується як матеріал для куленепробивних автомобілів, кораблів і літаків. Ринок легкових і вантажних куленепробивних автомобілів сьогодні інтенсивно розширюється, особливо в США. Компанія *Superior Graphite* також поставила промислове виробництво керамічної броні з SiC.

Британська компанія *Cera Dynamics Ltd* виробляє склокерамічну броню. Її плитки вбудовують у композитні бронезахисні матеріали компанія *Meggitt* та інші фірми. Загальний європейський попит на керамічні бронематеріали оцінюється приблизно в 40–50 млн євро. До того ж, близько половини з цієї суми припадає на вироби з корундової кераміки.

Прогноз передбачає нестабільний, але плавно зростаючий попит, незважаючи на загальне скорочення оборонних витрат у багатьох європейських країнах. У багатьох державах відчувається зростаюча потреба захищати солдат, персонал служби безпеки, поліцію та транспорт.

Загалом по Європі очікуваний темп зростання ринку починаючи з 2010 р. оцінюється в 1–2 % річних, що становитиме приблизно 45–55 млн євро у кожному році. Компанія *Ceradyne* стверджує, що поставила 80 % усіх бронематеріалів у 2006 р. для виготовлення бронезилетів. Зараз частка ринку *Ceradyne* впала нижче 50 %. Постачання порошків карбіду бору від *ESK Ceramics* в *Ceradyne* перевищили 500 т. З 2007 р. потужності *ESK Ceramics* із виробництва карбіду бору становили 850 т. Велика частина виробленого порошку направляється на елементи бронезилетів. Перші замовлення на плитки *X-SAPI* були розміщені в компанії *Ceradyne* і в інших постачальників у 2009 р., наступні – тільки в 2011 р., що доводить нестабільність попиту на матеріали та вироби на ринку бронеелементів. Зростання американського попиту в останні роки очікується вище середнього рівня (близько 250 млн дол.); але в період 2010–2018 рр. зростання оцінювалось приблизно на рівні 2 % на рік, тобто 280 млн дол. Також очікується, що виручка

компанії *Ceradyne*, що є лідером на ринку за рівнем продажів за останній рік, становитиме 120 млн дол. або 40–50 % від усього обсягу.

*Російські виробники броньової кераміки.* Керамічну броню в Росії активно почали застосовувати з середини 80-х рр. ХХ ст. У зв'язку з конфліктом в Афганістані на заводі «Ілліч» почали виробництво корундової броні, а на «Лужському абразивному заводі» виробництво гарячепресованих матеріалів на основі карбіду бору. У 90-тих рр., під час конфлікту в Чечні було прийняте рішення перейти на корундову броню для бронезилетів. Для військової техніки основним матеріалом броні була та є сталева броня.

У 2000-х рр. стали розробляти броню з карбіду кремнію. Основним виробником броні з реакційноспеченого карбіду кремнію (SiC) є «Центральний науково-дослідний інститут матеріалів» (ВАТ «ЦНІМО»). Виробництво керамічних бронеплиток почалося у ВАТ «ЦНІМО» в 2004 р. Зараз ця організація виробляє продукції з карбіду кремнію загальною масою близько 15 т/рік. Максимальне завантаження виробничого обладнання становить 25–30 т/рік. З 2010 р. гостро стало питання зниження маси керамічної броні, і виникла ідея повернення до карбіду бору, відходячи від вартісного методу гарячого пресування до дешевшого реакційного спікання. Реакційно-спечені матеріали на основі карбіду бору приблизно в 1,5 рази дешевше гарячепресованих. Виробництву в промислових обсягах, однак, перешкоджає відсутність у Росії сировини – карбіду бору. Незважаючи на вищесказане, карбідна броня займає 25–30 % обсягу випуску керамічної броні, а решта – корундова. Головна її перевага – низька ціна. Найближчими роками прогнозується збільшення випуску карбідної кераміки приблизно на 3–5 % на рік до рівня у 50–60 % від загального обсягу випуску керамічної броні.

Головним постачальником у Сибірі корундових бронематеріалів є ТОВ «НЕВЗ-Союз» (Новосибірськ). Вартість продукції приблизно 1 500–2 000 руб/кг, в той час як аналогічна продукція компанії ТОВ «Алокс» (м. Санкт-Петербург) коштує приблизно 2 500 руб/кг. У Європейській частині Росії існує багато фірм, які виробляють корундову керамічну броню. У Санкт-Петербурзі це ВАТ «Ілліч» і ТОВ «Алокс».

Компанією ТОВ «Алокс» розроблена технологія та освоєне виробництво виробів з корундової кераміки різного призначення, зокрема саме для завдань бронезахисту. Регулюючи склад і технологічні параметри

процесів помелу, формування та спікання, була досягнута можливість регулювання мікроструктури та властивостей корундових матеріалів, що дало змогу диференціювати їх за властивостями (щільність, твердість, в'язкість руйнування, міцність) (табл. 1.7), технологічністю й оптимізувати їхнє застосування в складі композитів із різними підкладками. Уперше була показана можливість використання отриманих корундових матеріалів у складі радіопрозорої броні для захисту антенних конструкцій.

Таблиця 1.7 – Корундові матеріали ТОВ«Алокс»

Показники та властивості	Одиниці вимірювання	Матеріали				
		АЛ 1	АЛ 2	АЛ 3	АЛ 1 М	
Вміст Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	97,0	95,0	94,0	95,0	
Щільність	г/см <sup>3</sup>	3,85	3,85	3,70	3,91	
Пористість відкрита	%	0	0	0	0	
Модуль пружності	ГПа	340	350	310	375	
Швидкість поширення звукової хвилі	м/с	9 600	9 650	9 300	9 800	
Твердість	<i>HV</i>	ГПа	15,0	15,5	14,2	18,0
	<i>HRA</i>	–	89	89	88	90
Міцність на:	вигин	МПа	250	280	300	400
	стиск		1 500	1 680	1 800	2 100
В'язкість руйнування	МПа·м <sup>1/2</sup>	3,8	4,0	4,2	5,6	

Аналізуючи фізико-механічні властивості вітчизняних та закордонних зразків, можна відзначити їхню близькість, що також підтверджує і досвід проведення порівняльних балістичних випробувань зразків як у нас у країні, так і за кордоном.

Згідно з методикою НДІ «Сталь» для визначення балістичних властивостей матеріалу враховують кількість хвильових пробігів до руйнування, характерного для конкретного матеріалу при впливі кулі Б-32 зі штатними швидкостями. За даними І. А. Беспалова (табл. 1.8), розроблені корундові матеріали здебільшого близькі за якістю до закордонних аналогів.

#### *Виробництво вітчизняної броньової кераміки*

Серед робіт, що присвячені проблемам синтезу високоміцних керамічних матеріалів для засобів індивідуального захисту, поряд з іноземними, вагомими в Україні є праці науковців Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ»), Інституту проблем матеріалознавства НАН України,

ТОВ «Керамтех ЛТД», Українського державного університету залізничного транспорту, Інституту надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля НАНУ, Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХП»).

Таблиця 1.8 – Балістичні властивості деяких керамічних матеріалів на основі корунду

Компанія виробник	Країна	Рік випуску	Кількість хвильових пробігів до руйнування
«Gumi»	Індія	2008	22,0
АЛІМ «АЛОКС»	РФ	2011	21,0
АЛІ «АЛОКС»			17,1
АЛЗ «АЛОКС»			16,5
«Barat»	Германія	2008	15,1
«ОНПП» «Технология»»	РФ, м.Обнінськ	2006	15,2
«Прогресс»	РФ, м. Ухта		14,7
«НЭВЗ-Союз»	РФ, м. Новосибірськ	2008	12,2

Викликає зацікавленість розроблена спільно з ІЕЗ ім. Є. О. Патона в НТУУ «ХП» технологія виробництва металокерамічних матеріалів із матрицею з титану, армованою керамічними волокнами з бориду титану, що мають міцність 890 МПа під час розтягування та пластичність понад 15 %, та встановлена можливість одержання нового покоління надміцної надтвердої армованої кераміки різноманітного застосування не нижче 6-го класу захисту, яка є високотехнологічною й високоліквідною продукцією.

Значний внесок при проектуванні, створенні технології та налагодженні виробництва броньованих кераміко-полімерних конструкцій належить НАН України. Так, в ІІМ НАН України вперше в Україні створено виробничу дільницю з випуску кераміко-полімерних броньованих плит мозаїчної структури з використанням методу реакційного спікання керамік із карбїду кремнію.

Науковцями ТОВ «Керамтех ЛТД» на основі багаторічного досвіду вже розпочато виготовлення дослідних зразків бронеплит із використанням ефективного високощільного композиційного матеріалу, що має високі характеристики міцності на основі порошків тугоплавких оксидів та карбїдів у процесі електроконсолідації.

Проведені роботи в НТУ «ХПІ» дали змогу значно підвищити тактико-технічні характеристики та надійність бронетанкових і авіаційних виробів шляхом використання як матеріалів для елементів військової техніки вентильних металів після мікродугової обробки, які також можуть слугувати ефективним засобом індивідуального захисту.

Аналіз представлених на цей час матеріалів, що використовуються як захисні елементи у бронезилових, за експлуатаційними та вартісними показниками дозволив виявити переваги та недоліки кожного з них.

Використання броньованих сталей обмежується їхньою значною вагою, а титанові сплави внаслідок їхньої низької теплопровідності при інтенсивному динамічному навантаженні мають схильність до локалізації зсувних пластичних деформацій. Що стосується керамічних матеріалів, то поряд із їхньою функціональною ефективністю, вони або характеризуються порівняно невисокою вартістю при високій щільності (корундова кераміка  $Al_2O_3$ ), або високою вартістю при низькій щільності (кераміка на основі  $B_4C$ ) та складністю технологічного процесу виробництва.

Водночас, більшість вітчизняних розробок бронеелементів відносяться до матеріалів систем індивідуального бронезахисту. У разі використання згаданих матеріалів для захисту силового корпусу техніки та обладнання їхній ресурс від дії динамічних навантажень буде незначним. З огляду на неможливість заміни при пошкодженні засобом ураження або їхнього відновлення при локальному руйнуванні, матеріали для індивідуального бронезахисту не можна використовувати як конструкційні. Тому на сьогодні в Україні питання з технологічних розробок відносно полегшених елементів бронезахисту на основі високоміцних низьковартісних матеріалів є відкритим.

### 1.2.3 Склокерамічні бронематеріали

На сьогодні для виконання завдань підвищення захищеності при модернізації машин необхідною умовою безпечного функціонування неброньованої техніки є застосування полегшених навісних бронеелементів. Найперспективнішими є варіанти встановлення додаткових пластин із композитної броні з підвищеною ударною в'язкістю. Це дасть змогу повністю вирішити проблему захищеності від кінетичних способів ураження, зокрема, заброневої поразки вторинними уламками. Вирішенням цієї проблеми є використання склокристалічних матеріалів, які можуть одночасно виконувати роль енергоруйнуючого

та енергопоглинаючого шару й можуть бути застосовані як елементи сучасної композиційної навісної броні.

Тому на сьогодні в Україні питання з технологічних розробок відносно полегшених навісних композиційних елементів бронезахисту для неброньованої техніки на основі високоміцних низьковартісних склокристалічних матеріалів є актуальним та потребує подальших досліджень. Останні досягнення при розробці нових склокристалічних матеріалів на основі магнійалюмосилікатних стекел стосуються, зокрема, створення високоміцних ситалів для захисту від високоенергетичних засобів ураження. Розробка високоефективної прозорої броні на основі шпінелі з високою механічною міцністю, яка застосовується для склування оглядових вікон транспортних засобів, проводиться провідними науковцями компанії *Surmet Corp. (Burlington, Mass.)*. Кордієритові склокристалічні матеріали, розроблені вченими компанії *Ceramic Developments Ltd.*, як елементи композиції, є ефективним захистом від високоенергетичних засобів ураження з високою проникною здатністю.

Відомий метод захисту від кінетичних факторів засобів ураження з використанням *анортитової склокераміки* складу (мас. %):  $\text{SiO}_2$  15,0–46,0;  $\text{CaO}$  7,0–22,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,0–40,0;  $\text{TiO}_2$  0,3–10,0. Забезпечення таких властивостей, як модуль пружності  $E = 100$  ГПа, твердість за Віккерсом близько 9,3–10,0 ГПа дозволяє їх використовувати як захисні композиційні елементи, які поглинають кінетичну енергію балістичного снаряду, що діє на броню. Однак висока щільність розробленого склокристалічного матеріалу  $\rho = 2,7$  кг/м<sup>3</sup> не дозволяє його використовувати як захисний бронеелемент при одержанні засобів індивідуального бронезахисту.

Відомий склад високоміцної склокераміки поліфункціонального призначення, яка містить 30–65 мас. % дисилікату літію та 20–60 мас. %  $\beta$ -сподумену. Хімічний склад склокераміки знаходиться в межах, у мас. %:  $\text{SiO}_2$  68,0–82,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0–12,5;  $\text{Li}_2\text{O}$  8,0–15,0;  $\text{K}_2\text{O}$  0,0–5,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,0–5,0;  $\Sigma (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$  0,0–5,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,0–4,0;  $\text{ZrO}_2$  0,0–10,0;  $\text{TiO}_2$  0,0–4,0;  $\text{V}_2\text{O}_5$  2,5–7,5;  $\text{ZnO}$  0,0–2,2. Для надання забарвлення матеріалу до складу вихідних стекел додатково вводили  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ . Дана склокераміка завдяки особливостям структури характеризується низькими показниками щільності та в'язкості руйнування. Однак значення показників твердості за Кнупом (близько 680) та термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР)  $\alpha \cdot 10^7 = 65,0$ – $80,0$  град<sup>-1</sup> не дає змогу використовувати вказані матеріали як високоміцні та вогнестійкі для елементів бронезахисту.



На противагу вказаному вище складу існує склокерамічний матеріал, що характеризується високими значеннями міцності. Ситал містить такі компоненти, мас. %:  $\text{SiO}_2$  57,0–70,0;  $\text{Li}_2\text{O}$  12,7–19,0;  $\text{NaPO}_3$  2,0–4,0;  $\text{K}_2\text{O}$  1,7–2,5;  $\text{CaF}_2$  0,9–1,2;  $\text{LiF}$  4,0–8,0;  $\text{CeO}_2$  0,1–1,0;  $\text{TiO}_2$  0,1–9,0;  $\text{CaO}$  0,1–4,0;  $\text{MnO/MnO}_2$  0,1–4,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1–4,0. Високоміцний ситал варять із літєво-силікатного скла при 1 300–1 350 °С, формування зразків проводять у холодну форму від температури 1 300–1 350 °С, відпал відбувається при температурах 400–420 °С, а термообробку після відпалу здійснюють за двоступінчастим режимом: підйом температури до 480–520 °С, витримка від 2 год до 3 год, підйом температури до 680–720 °С, зі швидкістю 1–4 градуси за хвилину, витримка 1–2 години й далі природне охолодження до кімнатної температури. Отриманий легкоплавкий ситал характеризується високими значеннями міцності – межа міцності на вигин 372–392 МПа у поєднанні з низькою щільністю 2,39–2,45 г/см<sup>3</sup> забезпечує можливість його застосування в умовах екстремальних навантажень. Гідралітична стійкість матеріалу відповідає I класу. Балістичні випробування продемонстрували, що межа тильної міцності зразків на основі розробленого ситалу на 5–7 % вище, аніж зразків із карбїду бору. Однак ТКЛР ситалу в межах  $\alpha = (106-114) \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> не дозволяє забезпечити термостабільність основних властивостей і лінійних розмірів матеріалу при зміні температури.

Відомий склад прозорої склокерамічної броні з високою механічною міцністю для оглядових вікон, транспортних засобів, вітрового осклування гелікоптерів. Для отримання високої щільності центрів кристалізації – більше  $10^{20}$  центрів на метр кубічний, термообробку вихідного скла на стадії зародкоутворення проводять переважно в інтервалі 520–580 °С упродовж 10–170 год. Після чого проводять кристалізацію при температурах 710–770 °С упродовж 15–120 хв. До температури кристалізації матеріал нагрівають зі швидкістю 3 °С/хв. Зазвичай склокераміка цього типу містить такі основні компоненти (мас. %):  $\text{SiO}_2$  67,0–75,0;  $\text{Li}_2\text{O}$  9,0–14,0;  $\text{ZrO}_2$  6,0–12,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  1,0–3,0. Склад кожної окремої композиції може містити й інші елементи, наприклад склад композиції (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 71,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,5;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2,0;  $\text{Li}_2\text{O}$  – 11,0;  $\text{ZnO}$  – 0,5;  $\text{ZrO}_2$  – 8,0;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,2. Однак розроблений матеріал характеризується достатньо тривалими термінами усіх стадій термічної обробки на етапі зародкоутворення кристалів, що негативно позначається на їхній технологічності та вартості.

### 1.3 Властивості бронематеріалів

Загалом, розсіювання енергії високошвидкісної кулі призводить до притуплення її наконечника, дроблення та фрагментації кераміки в точці попадання, отже, вкрай важливі такі властивості бронематеріалу, як твердість і пружність. Попадання викликає стискаючі ударні хвилі в снаряді та в шарі кераміки. Швидкість поширення ударної хвилі зростає разом зі зростанням співвідношення «пружність/щільність» і тому в кераміці цей показник може бути в 3 рази вище, ніж у сталевому снаряді. Стискальні ударні хвилі, пройшовши крізь товщу матеріалу до кінця, перетворюються в розтягувальні ударні хвилі та повертаються назад. Хвилі проходять у снаряд і частково його руйнують. Між керамікою та матеріалом підкладки утворюється тріщина, після цього відбувається локальна деформація підкладки, в якій збираються керамічні уламки.

Протягом 15 мікросекунд значна частина енергії кулі або снаряда розсіюється або внаслідок руйнування й деформації матеріалу броні, або у вигляді фрагментів зруйнованого снаряда, що розлітаються. Зазвичай 40 % енергії снаряда розсіюється у вигляді окремих фрагментів (уламків) самого снаряда. Незважаючи на те, що в окремих випадках при бойових діях можливе попадання снаряда точно в «пробиту» точку броні, що, зазвичай становить велику небезпеку, броня цілком витримує одноразові попадання в точки, віддалені на кілька сантиметрів одна від одної.

Для захисту від множинних влучень ефективніша мозаїчна структура з декількох керамічних плиток, а не єдиний керамічний моноліт. Швидкість проходження ударної хвилі в бронематеріалі залежить від його щільності й модуля пружності. Часто дуже крихкі матеріали, такі як SiC або склокераміка, надають кращу захисну дію, ніж можна було б очікувати з простих розрахунків проходження ударної хвилі.

Висока швидкість розповсюдження звукової хвилі у матеріалі бронееlementу важлива з двох причин:

- енергія попадання швидко розсіюється на значній площі;
- зростає ступінь руйнування самого снаряда.

Чим більше різниця у швидкості поширення звукової хвилі в матеріалі снаряда й у бронематеріалі, тим сильніше буде зруйнований снаряд. У сталі швидкість поширення звуку становить близько 4,9 км/с, у карбїду кремнію 10–11 км/с, у карбїду бору 13–15 км/с (табл. 1.9).

### 1.3.1 Механізм взаємодії кулі з бронезахисним елементом

Процес ударної взаємодії ударників із перешкодою розділяється на найкоротшу початкову ударно-хвильову стадію та подальшу достатньо тривалу стадію динамічного деформування та (або) проникнення ударника в перешкоду без виражених ударно-хвильових процесів. Ударно-хвильова стадія взаємодії характеризується наявністю інтенсивних ударних хвиль та хвиль розрідження як у перешкоді, так і в ударнику.

На стадії динамічної взаємодії ударника з жорсткою перешкодою контактний тиск  $p_k$  можна оцінити за допомогою залежності, яка враховує як характеристики міцності, так і тиск швидкісного напору матеріалу ударника.

$$p_k = \sigma_{\text{тд}} + k \cdot \rho_{\text{уд}} \cdot v_{\text{уд}}^2, \quad (1.1)$$

де  $\sigma_{\text{тд}}$  – динамічна межа плинності матеріалу ударника;

$k$  – коефіцієнт форми (при розтіканні ударника вздовж плоскої поверхні перешкоди  $k = 0,5$ );

$\rho_{\text{уд}}$  – щільність ударника;

$v_{\text{уд}}^2$  – швидкість ударника.

Результати розрахунків вказують, що при дії на перешкоду сталевих куль, що мають  $\sigma_{\text{тд}} = 0,5\text{--}1,5$  ГПа у швидкісному діапазоні  $v_{\text{уд}} = 500\text{--}1\ 000$  м/с.

Порівняння виникаючого контактного тиску  $p_k$  на стадії динамічної взаємодії ударника з жорсткою перешкодою за величиною не перевищує 4,5 ГПа та є значно нижче наведених значень твердості за Віккерсом  $HV$  склокристалічних матеріалів, яка змінюється в межах 8–11 ГПа. Гальмування куль «жорсткою» перешкодою супроводжується руйнуванням їхньої головної частини й зняттям «сорочки» (рис. 1.4).

Зруйнований ситал на початковій стадії формування та прискорення конічної ділянки можна порівняти з поруватим тілом, що складається з фрагментів, які щільно прилягають один до одного, і мають певну зсувну міцність унаслідок тертя між фрагментами, особливо в умовах дії стискальних напруг. Якщо напруги зсуву перевищують сили тертя, то можливе пластичне деформування зруйнованої склокераміки, яке може супроводжуватися як додатковим руйнуванням керамічних фрагментів, так і збільшенням об'єму зруйнованої кераміки внаслідок їхнього розвороту.

Таблиця 1.9 – Характеристики матеріалів для бронезахисту

Властивості		Металеві сплави		Кераміка			Склокераміка	
		44С	ВТ14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>4</sub> C	SiC	літій-алюмо-силікатна	літій-силікатна
Щільність $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>		7 900	4 520	3 600– 3 900	2 450– 2 520	3 200– 3 300	2 410	2 350– 4 500
ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$ , °С <sup>-1</sup>		–	87,0	84	55,4	51,2	5–17	50–114
Міцність	на згин $\sigma_{згин}$ , МПа	–	–	200– 400	200– 360	600– 730	100–137	38–40
	на вигин $\sigma_v$ , МПа	2 250– 2 350	835– 1 300	–	–	–	–	–
	на стиск $\sigma_{стиск}$ , ГПа	–	–	2,07– 6,6	2,9– 6,97	1,7– 5,84	–	–
	при розтягненні $\sigma_{розт}$ , МПа	–	–	260– 300	155	310	–	–
Твердість	$HV$ , ГПа	–	–	12– 18	29– 36	28	–	5,8
	$HB$ , МПа	55– 57	25,5– 38,8	–	–	–	–	–
Мікротвердість $H$ , МПа		–	–	–	–	–	5 700–9 300	
Модуль Юнга $E$ , ГПа		216	110	300– 450	440– 460	440– 476	94–95	
Коефіцієнт Пуассона $\mu$		–	–	0,22	0,19			0,27
Швидкість звуку $c$ , км/с		–	–	9,5– 11,6	13,0– 13,7	11,2– 12,0	6,0–6,4	6,0
Коефіцієнт теплопровідності $\lambda$ , Вт/м·К		–	13,82	35	28	41	1,7–2,3	–
В'язкість руйнування $K_{IC}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>		–	–	4,5	3,2	4,0	–	1,6–1,8
Ударна в'язкість $KCU$ , кДж/м <sup>2</sup>		50,0– 60,0	200– 500	–	–	–	2,2–6,0	–

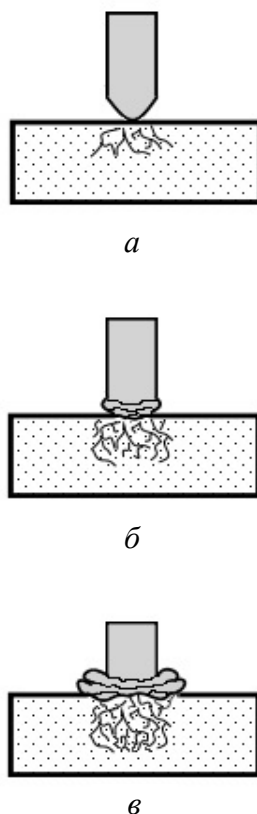


Рисунок 1.4 – Взаємодія кулі з тришаровою перешкодою із зовнішнім склокерамічним шаром:

*a* – спрацювання кулі на «жорсткому» склокерамічному шарі; *б* – формування зруйнованого керамічного конуса; *в* – проникнення залишків серцевини у зруйновану кераміку, деформування підкладки та утворення тильного вигину

Усе це призводить до того, що проникнення залишків кулі в зруйновану кераміку супроводжується не тільки інерційним, а й міцносним опором, і що зруйнований ситаловий конус під дією сил взаємодії з кулею, що проникає, прискорюється як тверде тіло та включає у взаємодію наступні шари підкладки ще до підходу до них кулі. Наявність залишкової міцності у зруйнованому ситалі, що перебуває у стисненому стані, є важливим додатковим фактором гальмування залишків кулі та характеризує якість ситалу як балістичного матеріалу.

У зв'язку з широким застосуванням ситалів як високотвердих крихких матеріалів для захисту від ударно-проникної дії різних засобів ураження розроблено доволі багато динамічних моделей руйнування крихких матеріалів. Практично всі сучасні моделі використовують концепцію, згідно з якою руйнування становить процес зародження та розвитку у матеріалі пошкоджень (дефектів, пор, тріщин тощо), наприклад, модель Джонсона – Холмквіста (Johnson-Holmquist).

Ця модель інтегрована у розповсюджений програмний комплекс Autodyn. У цій моделі межа міцності крихкого матеріалу  $\sigma$  у процесі його руйнування змінюється в межах міцності вихідного неушкодженого матеріалу  $\sigma_0$  до межі міцності повністю зруйнованого (подрібненого) матеріалу  $\sigma_{зр}$ . Відповідне рівняння має вигляд:

$$\sigma = \sigma_0 - D(\sigma_0 - \sigma_{зр}), \quad (1.2)$$

де  $D$  – пошкодженість ( $0 \leq D \leq 1$ ).

### 1.3.2 Мікромеханізми деформування та руйнування кераміки

Мікромеханізми деформування та руйнування кераміки мають істотні особливості. На відміну від металів в оксидах, карбідах, нітридах та інших сполуках, що є основою керамічних матеріалів, висока енергія утворення носіїв пластичної деформації – дислокацій. З цієї причини подібні матеріали під дією зсувальних напруг розтріскуються практично без пластичної деформації. Реологічно кераміки належать до групи пружно-крихких матеріалів та їхні великі зсувні деформації супроводжуються збільшенням об'єму внаслідок розтріскування матеріалу та розвороту фрагментів, що утворилися. Міцність крихких матеріалів на стиск суттєво в 5–10 разів вища за міцність на розтягнення. Це обумовлено тим, що стискальні зусилля, на відміну від розтягувальних, можуть передаватися через існуючі тріщини, не приводячи до їх подальшого розповсюдження. При одновісьовому стисненні розтріскування (ушкодження) керамічних зразків починається при напругах близько 1/3–2/3 межі пружності. Утворюються окремі внутрішні мікротріщини, які на початковому етапі деформування не поєднані та не викликають руйнування тіла загалом. Розтріскування супроводжується невеликим ( $\leq 1\%$ ) збільшенням об'єму. При подальшому збільшенні зсувних напруг відбувається зростання та злиття тріщин, яке призводить до руйнування матеріалу. Подібний механізм спостерігається й для склокераміки з тією відмінністю, що завдяки формуванню нанорозмірної структури збільшується кількість фрагментованих поверхонь.

Роль ударної в'язкості (в'язкості руйнування), що характеризується коефіцієнтом тріщиностійкості  $K_{1C}$ , полягає в тому, що збільшення  $K_{1C}$  сприяє локалізації руйнування ситалового шару в зоні дії кулі,

а отже, збільшує можливість захисної структури витримувати попадання декількох куль. При збільшенні  $K_{1C}$  збільшуються також розміри фрагментів у місці руйнування, що сприяє підвищенню залишкової міцності руйнування кераміки й ефективнішому гальмуванню кулі. З іншого боку, якщо як підкладку використовують текстильний матеріал із високомодульних та високоміцних органічних ниток, можуть виникнути труднощі з утримання крупних керамічних фрагментів через включення механізму ріжучої дії гострих ребер фрагментів.

Загалом показник  $K_{1C}$  для ситалів підвищується шляхом забезпечення однорідності матеріалу (ситалізації) та блокуванням тріщин. У процесі взаємодії ударника та склокераміки дисипована (розсіяна) енергія акумулюється в пружну енергію склокераміки, аж до її руйнування, а також частково переходить в енергоємну підкладку, внаслідок хвильових процесів. Для проєктування складів захисних склокерамічних матеріалів необхідним є детальне дослідження основних типів високоміцних ситалів, особливостей їх склоутворення й кристалізації та використання в умовах високошвидкісних динамічних навантажень.

### Питання для самоконтролю

1. Проаналізувати перспективні напрями розвитку броньових структур.
2. Класифікація захисних структур для індивідуального захисту.
3. За якими вітчизняним та європейськими стандартами класифікують бронежилети?
4. Проаналізувати функціональне навантаження кожного шару для багатошарової броні.
5. Навести схематичне зображення системи бронезахисту транспорту.
6. Визначити типи захисних систем для локального бронювання.
7. Встановити основні вимоги до захисних структур.
8. Проаналізувати види сучасних бронематеріалів у співвідношенні «вага – якість захисту».
9. Навести основні види матеріалів для бронезахисту.
10. Встановити особливості металевої броні на основі сплавів алюмінію.
11. Навести переваги металевої броні на основі сплавів титану.

12. Навести порівняльну характеристику типів металевої броні.
13. Які характеристики керамічного матеріалу визначають захисні властивості комбінованої броні?
14. Проаналізувати класи захисних структур за сучасними стандартами.
15. Які матеріали забезпечують ефективний захист від високоенергетичних засобів ураження з високою проникаючою здатністю?
16. Навести загальну характеристику конструкційних керамічних матеріалів.
17. Навести властивості керамічних бронематеріалів.
18. Надати оцінку використання оксиду алюмінію як бронееlementу.
19. Навести корундові матеріали ТОВ «Алокс» та їхні властивості.
20. Визначити перспективність використання карбїду й нїтриду кремнію як бронееlementів.
21. Визначити переваги та недолїки використання карбїду кремнію та карбїду бору.
22. Навести особливості синтезу керамічних конструкційних матеріалів.
23. Аналіз світового досвіду застосування броньової кераміки.
24. Навести основних виробників броньової кераміки у світі.
25. Провести порівняльну оцінку бронееlementів на ринку.
26. Які види керамічних матеріалів використовуються при виробництві пластин E-SAPI та яка їхня ефективність?
27. Навести основні види бронематеріалів компанії Saint-Gobain та їхня властивості.
28. Від яких факторів залежить вибір оптимальної броні.
29. Провести аналіз виробництва вітчизняної броньової кераміки.
30. Проаналізувати перспективність використання склокерамічних бронематеріалів.
31. Навести основні види склокерамічних бронематеріалів, які розробляються.
32. Визначити основні переваги та недолїки склокерамічних матеріалів як бронееlementів.
33. Які властивості бронематеріалів забезпечують їхню бронестійкість?
34. Визначити важливість забезпечення високої швидкості розповсюдження звукової хвилі у матеріалі бронееlementу.



35. Навести порівняльну оцінку властивостей матеріалів для бронезахисту.

36. Проаналізувати механізм взаємодії кулі з бронезахисним елементом.

37. Визначити поняття контактного тиску при динамічній взаємодії ударника з жорсткою перешкодою.

38. Навести мікромеханізми деформування та руйнування кераміки.

39. Навести динамічні моделі руйнування крихких матеріалів.

40. Проаналізувати роль ударної в'язкості при забезпеченні захисних властивостей бронеелементів.

41. У який спосіб можна підвищити показник  $K_{1C}$  для ситалів?

### Тестові завдання

1. За яким стандартом НАТО проводиться оцінка балістичної стійкості засобів колективного та індивідуального захисту:

а) STANAG 4569;

б) STANAG 3678;

в) STANAG 2920?

2. Який стандарт передбачає методику балістичних випробувань для матеріалів особистої броні та бойового спорядження:

а) STANAG 4569;

б) STANAG 3678;

в) STANAG 2920?

3. Які класи захисних структур за ДСТУ В 4103–2002, які повинні протистояти бронебійним гвинтівковим кулям із термозміцненими серцевинами:

а) 1, 2; б) 3, 4; в) 5, 6?

4. Якими класами захисних структур за ДСТУ В 4103–2002 характеризуються текстильна та органопластикові броня:

а) 2, 3; б) 4, 6; в) 6?

5. Які титанові сплави з  $(\alpha+\beta)$ -структурою використовуються у ЗІБ:

а) VT14, VT23; б) VT00, VT1; в) VT12, VT13?

6. Якою межею міцності характеризуються високоміцні алюмінієві сплави В95, В93 та В96Ц1:

а) 500–600 МПа; б) 600–700 МПа; в) 700–800 МПа?

7. Яким модулем пружності характеризуються керамічні бронематеріали:

а) 550–650 ГПа; б) 250–450 ГПа; в) 150–200 МПа?

8. Який керамічний бронематеріал характеризується найбільшою відносною вартістю за одиницю об'єму:

- а) нітрид кремнію;
- б) оксид алюмінію;
- в) карбід бору?

9. Який керамічний бронематеріал характеризується найменшою вагою:

- а) нітрид кремнію;
- б) карбід кремнію;
- в) карбід бору?

10. Який керамічний бронематеріал має найбільший попит на ринку бронематеріалів:

- а) карбід кремнію;
- б) оксид алюмінію;
- в) карбід бору?

11. Які види стекол використовуються при розробці склокерамічних бронематеріалів:

- а) кальційалюмосилікатні, літійсилікатні;
- б) кальційфосфатні; натрійсилікатні;
- в) боросилікатні, алюмофосфатні?

12. Якими показниками швидкості проходження звукової хвилі характеризуються керамічні матеріали:

- а) 9,5–13,7 км/с;
- б) 15,5–20,5 км/с;
- в) 5–10 км/с?

## 2 ВИСОКОМІЦНІ СИТАЛИ НА ОСНОВІ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ СТЕКОЛ

На сьогодні цікавість до одержання нових склокристалічних матеріалів пояснюється необхідністю підвищення функціональності машин і механізмів нового покоління, а також створення принципово нових аспектів синтезу таких матеріалів. У час штучного інтелекту майбутнє матеріалознавства – «розумні» та «інтелектуальні» склокристалічні матеріали, які характеризуються низкою унікальних властивостей.

Склокристалічні матеріали на основі алюмосилікатних стекол як за хімічним складом та структурою, так і за властивостями та галузями застосування посідають особливе місце серед широкого класу неорганічних матеріалів. Вони характеризуються високими механічними, термічними, хімічними й електричними властивостями. Розглянемо докладно особливості складів та застосування вказаних ситалів.

Відомо, що термостійкі високоміцні композиційні матеріали з високими механічними параметрами, які можуть бути використані як бронееlementи, отримують здебільшого на основі сподуменових, кордієритових та анортитових ситалів.

### 2.1 Склокристалічні матеріали на основі системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Тривалий час особлива увага при вивченні технічних ситалів приділяється склокристалічним матеріалам, які отримують на основі системи  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (MAS). Завдяки кристалізації в стеклах наведеної системи кристалічних фаз  $\alpha$ -кордієриту, шпінелі, сапфірину, муліту та інших склокристалічні матеріали на основі стекол системи MAS характеризуються оптимальним поєднанням хімічних, діелектричних та термомеханічних властивостей.

Поряд із високими експлуатаційними характеристиками вказані склокристалічні матеріали мають високі технологічні властивості, що дає змогу використовувати їх у виробництві великогабаритних виробів, виробів складної геометричної форми й високоточних розмірів, виробів із різним рівнем пористості – від нульової до 70 об. % пор. Саме високі експлуатаційні характеристики у поєднанні з технологічністю й економічною ефективністю дозволяють віднести склокристалічні матеріали на основі стекол системи MAS до особливо перспективних силікатних матеріалів.

### 2.1.1 Сучасний стан розробки магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів

Починаючи з 50-х років минулого сторіччя, термостійкі високоміцні кордієритові ситали Пірокерам 9606 (США) та АС-370 (Україна) (табл. 2.1) з високими значеннями механічних показників, опором корозії до окиснення при підвищених температурах, які поєднуються з їхньою зниженою вагою, активно використовуються в розробці авіаційних і аерокосмічних матеріалів. Значний внесок у розробку та впровадження у виробництво склокристалічних матеріалів, зокрема, на основі стекол системи MAS зробили науковці корпорації *Corning N.Y.* (США) (див. табл. 2.1). Так, ними була розроблена кордієритова склокераміка для виготовлення елементів світлодіодних ламп.

В електронній техніці склокристалічні матеріали системи MAS на основі шпінелі ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) та енстатиту ( $MgO \cdot SiO_2$ ) застосовувались переважно як ізолятори, наприклад, як підкладки мікросхем основного складника твердих магнітних дисків для зберігання інформації. Використовуються такі властивості цих матеріалів, як низькі значення електропровідності та діелектричних втрат, стабільна діелектрична проникність, достатня електрична міцність у поєднанні з механічною міцністю та стійкістю до агресивних середовищ та радіації.

Компанією *Minolta Co. Ltd.* (США) розроблені склади склокераміки для підкладок магнітних носіїв інформації з основною кристалічною фазою енстатит і / або його твердого розчину. Склокераміка має високий модуль Юнга, міцність, теплостійкість і забезпечує можливість отримання гладкої, однорідної поверхні й порівняно дешевий спосіб виробництва.

Зносостійкі склокристалічні матеріали з вмістом як основної кристалічної фази кордієриту ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) використовуються для деталей насосів, елементів поршневих двигунів, підшипників, деталей текстильного обладнання та як різальний інструмент.

Пористі ситали кордієритового складу використовують як субстрати каталізатора, фільтри та як носії в біотехнології. Так, авторами методом спікання та кристалізації скляних порошоків кордієритового складу отримані матеріали з відкритою поруватістю до 45 об. %. Для застосування у фотоніці використовують прозорі лугостійкі склокристалічні матеріали на основі стекол системи  $SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O$ , легованої іонами  $Cr^{4+}$ . Ця склокераміка містить до 30 об. % форстериту ( $Mg_2[SiO_4]$ ) і склокерамічного волокна.

Таблиця 2.1 – Відомі вітчизняні та закордонні кордієритові склокристалічні матеріали та їхні сфери застосування

№ з/п	Назва	Властивості	Автор, власник розробки, рік	Галузь застосування
1	АС-370 (СТМ-1)	$\rho = 2,50-2,84 \text{ г/см}^3$ $\alpha = 48 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ $\sigma_{\text{виг}} = 179 \text{ МПа}$ $E = 132-157 \text{ ГПа}$ $HV = 9\ 807-11\ 768 \text{ МПа}$ $K_{1C} = 2,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$	«Автоскло»	Антенні обтікачі
2	Пірокерам 9606	$\rho = 2,60-2,61 \text{ г/см}^3$ $\alpha = 57 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ $\sigma_{\text{виг}} = 182 \text{ МПа}$ $E = 121 \text{ ГПа}$ $\varepsilon = (5,58-5,62) \cdot 10^6 \text{ Гц}$ $l g \rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ $t g \delta = (15-24) \cdot 10^{-4} \text{ Гц}$	С. Д. Стукі Corning N.Y., 1956	Кожухи антени радіолокаторів, антенні обтікачі
3	Склокераміка	$\alpha = 5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	G. H. Beall, Corning N.Y., 2014	Елементи світлодіодних ламп
4	Міцна кордієритова склокераміка	$\rho = 2,63-2,76 \text{ г/см}^3$ , $\alpha = (27,1-30,1) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ $HK = 852-855$ $K_{1C} = 2,5-3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$	G. H. Beall, Corning N.Y., 2008	Елементи поршневих двигунів та різальний інструмент
5	Кордієритова склокераміка з низьким ТКЛР	$\alpha = (4,0-19,2) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	G. A. Merkel Corning N.Y., 1999	Фільтри, субстрат каталізатора
6	Кордієритова склокераміка	$\alpha = (13-18) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	David M. Miller Corning N.Y., 1980	Вогнетривкі матеріали
7	Марганцева кордієритова склокераміка	$\alpha = (14,5-41,0) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ $\log \rho = 8,33-13,44$	William H. Armistead, Corning N.Y., 1980	Непроникний високощільний вогнетривкий матеріал
8	Кордієритова склокераміка	$\rho = 2,5-2,6 \text{ г/см}^3$ $\sigma_{\text{ст}} = 50-200 \text{ МПа}$ ; $\alpha = (28,4-57,7) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	Omar A. Alharbi, Riyadh, 2012	Вогнетривкі матеріали
9	Бронематеріал	$\rho = 2,7-3,1 \text{ г/см}^3$ $HK = 608-1\ 100$ $E = 105-150 \text{ ГПа}$ $\sigma_{\text{згин}} = 175-229 \text{ МПа}$	R. W. Jones, Ceramic Developments, Ltd., 1991	Бронееlementи для локального та індивідуального захисту

Особливістю ситалів у системі MAS є їхня висока здатність без деформації витримувати нагрівання до певної температури. Для підвищення вогнетривкості ситалу необхідно забезпечити наявність у ньому найбільш тугоплавкої кристалічної фази та гранично зменшити

кількість склофази (< 10 об. %). Кордієритові ситали мають температуру деформації в межах 1 275–1 370 °С, до того ж ця температура зростає зі збільшенням кількості  $Al_2O_3$  у їхньому складі. Саме тому вказані ситали широко застосовуються як вогнетривкі матеріали в силікатній промисловості.

Останні досягнення при розробці нових склокристалічних матеріалів на основі магнійалюмосилікатних стекел стосуються, зокрема, створення високоміцних ситалів для захисту від високоенергетичних засобів ураження. Розробка високоєфективної прозорої броні на основі шпінелі з високою механічною міцністю, яка застосовується для осклування оглядових вікон транспортних засобів проводиться провідними науковцями компанії *Surmet Corp.* (Burlington, Mass.).

Кордієритові склокристалічні матеріали, розроблені вченими компанії *Ceramic Developments Ltd.*, як елементи композиції є ефективним захистом від високоенергетичних засобів ураження з високою проникаючою здатністю. Однак розроблені ситали характеризуються достатньо високою вартістю та низькою технологічністю.

У зв'язку з цим важливим завданням підвищення обороноздатності країни є одержання вітчизняних бронеситалів шляхом модифікування їх хімічного складу.

Значний внесок у проектування, створення технології та налагодження виробництва броньованих кераміко-полімерних конструкцій належить ІПМ НАН України, де вперше в Україні створено виробничу дільницю з випуску кераміко-полімерних броньованих плит мозаїчної структури з використанням методу реакційного спікання керамік з карбїду кремнію. Однак керамічні матеріали поряд із функціональною ефективністю або характеризуються відносно невисокою вартістю при високій щільності (корундова кераміка,  $Al_2O_3$ ), або високою вартістю при низькій щільності (кераміка на основі  $B_4C$ ) та складністю технологічного процесу виробництва.

### 2.1.2 Значення системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при створенні високоміцних матеріалів

Прикладне значення системи  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  полягає у тому, що вона є основою електроізоляційної кераміки, стекел особливого призначення, ситалів, вогнетривів. Результати вивчення цієї системи важливі й для довідників із геології, особливо у зв'язку з подібними властивостями кордієриту й берилу.

Система залишається об'єктом наукових досліджень геологічного використання та технологічного застосування, особливо при одержанні високоміцних ситалів.

Система  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при нормальному тиску має дві потрійні сполуки. Сапфірин плавиться також інконгруентно. Початок його плавлення в точці перетину полів первинної кристалізації сапфірину, муліту й шпінелі –  $1482^\circ\text{C}$ , однак утворюється 22 % розплаву, 16 % муліту та 62 % шпінелі. Потім плавлення йде по граничній кривій, яка розмежує поля первинної кристалізації муліту та шпінелі до точки з температурою  $1578^\circ\text{C}$ , у якій перетинаються три поля первинної кристалізації муліту, шпінелі й корунду. Муліт при цьому зникає та з'являється близько 10 % корунду, а також залишається 56 % шпінелі й 34 % розплаву. Після цієї точки, в якій зникає муліт, плавлення проходить по граничній кривій полів шпінелі та корунду до точки перетину її з продовженням коноди шпінель – сапфірин з температурою  $1786^\circ\text{C}$ , до того ж залишається 43 % шпінелі і 57 % розплаву. Далі плавлення проходить по продовженні коноди шпінель – сапфірин і закінчується при температурі близько  $2040^\circ\text{C}$ .

Кристалізація розплаву, який має склад сапфірину, протікає в зворотному напрямку. Діаграма стану системи  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  дає змогу враховувати й змінний склад шпінелі в цьому процесі. Плавлення сапфірину – одне з найскладніших процесів, як і зворотний шлях кристалізації його з розплаву.

Система  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  має зону ліквідації, яка прилягає до ребра  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$  при  $1703^\circ\text{C}$  і до вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приблизно 5 %.

Кордієрит, сполука, що плавиться з розкладом, тобто інконгруентно, розкладаючись на розплав і кристали муліту. Кордієрит відрізняється складним і до кінця не вивченим поліморфізмом, утворюючи декілька поліморфних форм і проміжних фаз, крім того, для нього характерне утворення зон однорідності (твердих розчинів). Іноді усі ці різновиди називають кордієритоподібними фазами. Є дані про існування кордієритоподібних фаз.

Кордієрит  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  плавиться інконгруентно при  $1465^\circ\text{C}$  у перевальній точці на перетині продовженні коноди кордієрит – муліт із граничною кривою полів первинної їхньої кристалізації (рис. 2.1), однак утворюється 93 % розплаву і 7 % муліту  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , а кінець плавлення настає лише при  $1550^\circ\text{C}$ .

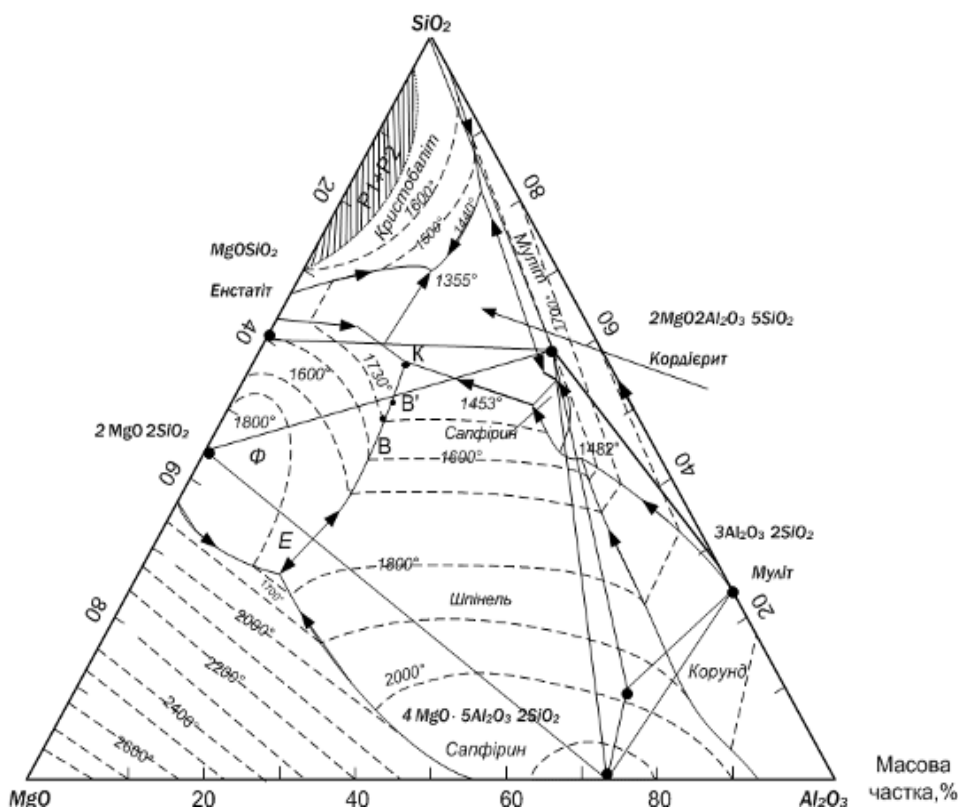


Рисунок 2.1 – Система  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Розглянемо детально деякі з цих фаз. Перший з представників кордієритової фази є високотемпературний гексагональний  $\alpha$ -кордієрит (індіалітова фаза – за назвою структурно схожого зі штучним  $\alpha$ -кордієритом природним мінералом індіалітом, що має склад кордієриту). Він утворюється при високотемпературній 1 000–1 300 °С швидкій кристалізації скла складу кордієриту або близького до нього й розглядається як метастабільна кордієритоподібна фаза, оскільки при термообробці в широкому інтервалі температур через серію проміжних сполук перетворюється в  $\beta$ -кордієрит.

Наступна фаза це – низькотемпературний ромбічний  $\beta$ -кордієрит, що є більш впорядкованою та в широкому інтервалі температур стабільнішою модифікацією, ніж  $\alpha$ -кордієрит.

Наступна фаза, що лежить у зоні метастабільного стану є осумілітова гексагональна фаза (має схожість із мінералом осумілітом), що становить кордієритоподібну метастабільну фазу, що утворюється при кристалізації скла, в якому міститься дещо більше кремнезему, ніж у кордієриті.

Петалітова фаза (у структурному плані схожа з мінералом петалітом  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ) – кордієритоподібний метастабільний різновид, що утворюється під час кристалізації стекол, багатих оксидами магнію та кремнію.



Ще одна з фаз, яка є нестійкою кордієритовою фазою зі змінним складом від 2 : 2 : 5 до 1 : 1 : 3 ( $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ ), схожа за структурою зі сподуменом  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  – це  $\mu$ -кордієрит.

У результаті таких заміщень можуть виникати кордієритоподібні тверді розчини з надлишком або браком кремнезему або глинозему. Варто зазначити схильність сполук розглянутої системи до утворення твердих розчинів, які, наприклад, були виявлені в окремих системах  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ – $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ – $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  та ін.

Фазові співвідношення між різними різновидами кордієриту ускладнюються утворенням проміжних фаз із різною мірою впорядкованості. Температурні інтервали стабільного або метастабільного існування окремих кордієритоподібних фаз можуть змінюватися залежно від їхнього складу. Н. А. Торопов встановив, що гексагональний  $\alpha$ -кордієрит після тривалої витримки при температурі 1 400 °С переходить у ромбічний  $\beta$ -кордієрит, стійкий до 1 440 °С. При 1 460 °С відбувається зворотний перехід  $\beta$ -кордієриту у високотемпературну  $\alpha$ -форму. Оскільки цей перехід зворотний, можна припустити, що  $\alpha$ -кордієрит має при високих температурах зону стабільного існування.

### 2.1.3 Особливості перебігу процесів фазоутворення в системі $\text{MgO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$

Процеси фазоутворення матеріалів у системі  $\text{MgO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  (MAS) були детально досліджені та проаналізовані багатьма авторами, які вказують на те, що кристалізація матеріалів перебігає через утворення проміжних фаз із формуванням твердих розчинів. Однак складність структурних перетворень кордієриту, пов'язаних з його складним поліморфізмом та особливістю утворення впорядкованих та неупорядкованих структур при різних температурах, а також зростаючі вимоги до експлуатаційних властивостей високоміцних вогнетривких матеріалів привертають увагу науковців та технологів силікатної промисловості.

Для склокристалічних матеріалів на основі системи MAS особливості формування структури обумовлені вмістом та складом аморфної вихідної склофази та температурно-часовими умовами термічної обробки. Саме зміна складу метастабільних фаз, які утворюються

при кристалізації скла до інтенсивної появи  $\alpha$ -кордієриту та муліту, істотно впливає на термічні та механічні властивості ситалів. Одним з ефективних шляхів підвищення функціональних властивостей склокристалічних матеріалів є модифікування їх хімічного складу, зокрема, за рахунок введення комбінованих каталізаторів кристалізації та флюсуєчих компонентів.

Забезпечення наноструктурування магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів у процесі термічної обробки можливе завдяки додаванню до складу вихідного скла термодинамічно неспівіснуючих компонентів та обмеженню температури синтезу конкретними значеннями.

Так, авторами встановлено, що ситали, які характеризуються значним вмістом  $V_2O_5$  (10,0–30,0 мол. %) мають порівняно високі значеннями температурного коефіцієнту лінійного розширення ( $\alpha \cdot 10^7 \approx 17,0\text{--}28,0 \text{ град}^{-1}$ ) завдяки значному вмісту шпінелі (MA) та сапфірину ( $M_4A_4S_2$ ). Зниження вмісту  $V_2O_5$  призводить до кристалізації в стеклах  $\mu$ -кордієриту при температурі близько 1 000 °C зі структурою високотемпературного кварцу, що значно знижує ТКЛР ситалів. Загалом наявність  $V_2O_5$  у складі стекел призводить до фазового розділення скла та зниження інтенсивності кристалізації  $\mu$ -кордієриту та X-фази.

Аналіз впливу на структуру стекел системи MAS заміни  $Al_2O_3$  на  $V_2O_5$  дає змогу встановити особливості кристалізації муліту в умовах високошвидкісної термічної обробки. Склокерамічне покриття на основі скла марки MU9B складу, мас. %:  $9MgO\text{--}3CaO\text{--}26Al_2O_3\text{--}53SiO_2$  із вмістом 9 мас. %  $V_2O_5$  було отримано за режимом термічної обробки в інтервалі температур 1 100–1 190 °C упродовж 5 хвилин та характеризувалось розміром кристалів муліту більше 4 мкм. Авторами встановлено, що введення  $V_2O_5$  до складу силікатних стекел отриманих за золь-гель технологією дає змогу забезпечити розмір зерен муліту близько 0,5 мкм у широкому температурному інтервалі. Також наявність  $V_2O_5$  у складі скломатриці позначається на підвищенні швидкості розповсюдження звукових хвиль у матеріалі, яка, зі свого боку, визначає ступінь руйнування ударника.

Вченими досліджено зародкоутворення та кристалізацію кордієритвмісних стекел у зонах, збагачених  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$ , складу яких знаходяться на діаграмі стану системи MAS уздовж лінії між кордієритом і мулітом на ділянці первинної кристалізації муліту. Встановлено,

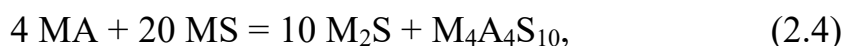
що кристалізація скла складу, мас. %: 25,0MgO–3,38Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–5,92 SiO<sub>2</sub> (еквівалентно 75 мас. % кордієриту й 25 мас. % муліту), при 850 °C призводить до появи муліту в незначній кількості. Поява кристалів муліту розміром 70 нм, що утворилися на лінії уздовж ділянки, збагаченої алюмінієм, пов'язана з вторинним фазовим розділенням. Фаза μ-кордієриту розміром більше 0,2 мкм спостерігається при спіканні впродовж 10 годин при температурі 850 °C у зоні, збагаченій кремнеземом. Полікристалічна структура μ-кордієрит-мулітової композиції з розміром зерен 300–500 Å може бути отримана шляхом спікання скла при температурі 875 °C упродовж 7 годин.

З метою забезпечення формування високоміцної ситалізованої структури шляхом еволюції фазового складу та структури муліто-кордієритових склокристалічних матеріалів в умовах їх термічної обробки щодо термічних перетворень у системі MAS.

У системі спостерігається можливість перебігу трьох твердофазних реакцій обмінного типу, дві з яких (2.1), (2.3) зворотні в технологічно значущому інтервалі температур:



Наведені реакції можуть спрягатися чотирма допустимими комбінаціями:



$$(2.2) + (2.3) = (2.4);$$



$$(2.1) + (2.2) = (2.5);$$



$$(2.1) + (2.3) = (2.6);$$



$$(2.1) + (2.2) + (2.3) = (2.5) + (2.1) + (2.4) = (2.5) + (2.6) = (2.7).$$

Здатність до термодинамічної стабільності кордієриту забезпечується в низькотемпературному інтервалі (до 1 200 К) за реакцією (2.7), потім (до 1 500 К) – за реакцією (2.6) та до плавлення за реакцією (2.3). В продуктах взаємодії (2.5) та (2.2) стехіометричний сапфірин у низькотемпературному інтервалі схильний до диспропорціонування на шпінель та кремнезем.

Отже, температура 1 200 К є термічно значущою для термічної еволюції фазового складу матеріалів у системі MAS: наявність безлічі стаціонарних станів для реакцій (2.1)–(2.7); зворотність твердофазної реакції обмінного типу (2.1); термодинамічна не вигідність диспропорціонування стехіометричного сапфірину; зміна механізму диспропорціонування стехіометричного кордієриту на шпінель і кремнезем до 1 217 °С та на сапфірин і кремнезем при більш високій температурі. Однак не досліджено вплив присутності склофази та можливих додаткових оксидів на процеси перебігу реакцій.

При вивченні кристалізації в системі оксид магнезю – глинозем – кремнезем Н. А. Торопов та Н. А. Сиражиддінов встановили, що як первинний продукт низькотемпературної кристалізації при температурі 800 °С спостерігаються поява метастабільного твердого розчину зі структурою кварцу, 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  $\mu$ -кордієриту при температурі 940 °С та  $\alpha$ -кордієриту при 1060 °С. При цьому кристали  $\mu$ -кордієриту ростуть у вигляді еліпсоїдів обертання, а  $\alpha$ -кордієриту – у вигляді ізометричних призм, які мають вигляд шестикутника. Використовуючи метод проявлення, встановлені кінетичні залежності зародження кристалічних фаз  $\mu$ -кордієриту та X-фази на полірованій діоксидом церію поверхні скла складу кордієриту.

Дослідження характеру фазових перетворень залежно від концентрації каталізаторів кристалізації  $TiO_2$  та  $ZrO_2$  і температури термічної обробки дали змогу 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  $\mu$ -кордієрит, який існує в інтервалі 800–1 100 °С та поступово розкладається на  $\alpha$ -кварц та шпінель. Починаючи з 900 °С  $\alpha$ -кварц переходить в  $\alpha$ -кристобаліт, який існує в стеклах при температурі від 1 125 °С до 1 150 °С. Утворення  $\alpha$ -кордієриту

відбувається внаслідок хімічної взаємодії шпінелі та  $\alpha$ -кристобаліту. У синтезованому матеріалі при температурі 1 150 °С присутні фази шпінелі,  $\alpha$ -кордієриту та муліту, що дозволяє зменшити ТКЛР до значення  $\alpha = 33 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , підвищити їх водостійкість та температуру деформації ситалів до позначки у 1 300–1 370 °С.

Досліджено процес кристалізації стекел в інтервалі температур 800–1 200 °С кордієритового складу, в якому проведено еквімолярну заміну  $\text{SiO}_2$  на  $\text{V}_2\text{O}_3$  з вмістом як ініціаторів кристалізації  $\text{MgF}_2$  та  $\text{TiO}_2$ . Виявлено, що кристалізація стекел перебігає через утворення проміжних фаз із формуванням твердих розчинів ( $\mu$ -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  $\alpha$ -кордієриту спостерігається при температурах термообробки вище 900 °С. У продуктах багатоборних стекел виявлено тверді розчини X-фази. Показано, що за умови спільної присутності твердих розчинів, шпінелі та  $\alpha$ -кордієриту в структурі закристалізованого скла можна отримати ситали з ТКЛР  $(12\text{--}25) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Авторами досліджено фазові перетворення в стеклах системи  $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{TiO}_2$  з додаванням оксиду кобальту та нікелю при отриманні оптичних ситалів. Встановлено, що в температурному інтервалі 850–1 100 °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. При температурах вище 1 100 °С виділяються стабільні кристалічні фази – кордієрит і рутил. При цьому залежність фазового складу від ліквідаційних процесів, що перебігають під час попередньої термообробки, зникає. При температурі 1 200 °С і вище досягається максимальний ступінь кристалізації матеріалу.

Відомо, що в системі MAS, при невисоких температурах кристали муліту ростуть повільно, тоді як при підвищенні температури до 1 350 °С спостерігається інтенсивний ріст кристалів, а повна мулітизація спостерігається при 1 750 °С. Ця обставина може призвести до значного зниження склоподібної складової матеріалу, яка відіграє важливу роль при забезпеченні демпферної функції матеріалу при високошвидкісному ударі.

Для формування високоміцної структури ситалів у системі MAS, які експлуатуються в умовах підвищених термомеханічних навантажень, важливою умовою є забезпечення перебігу тонкодисперсної об'ємної кристалізації та наявність поряд із термостійкою фазою кордієриту вогнетривкої високоміцної кристалічної фази муліту. Крім того, 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.

Відома можливість отримання мулітової склокераміки складу, мас. %: CaO – 3; MgO – 9; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 26; SiO<sub>2</sub> – 53; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9; при температурі 900 °C у наслідок фазового розділення. Кількість муліту в діапазоні температур 1 100–1 200 °C становить близько 20 мас. % розміром більше 4 мкм.

Існують високоміцні мулітокордієритові матеріали на основі системи MAS з вмістом фаз муліту, шпінелі та кордієриту у кількості 70–80 об. %.

## 2.2 Склокристалічні матеріали на основі системи Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

Важливою особливістю ситалів даного типу є те, що при якісно однаковому фазовому складі можна отримати ситали з різними властивостями. На думку низки дослідників, при кристалізації стекел системи Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> можливе існування низки твердих розчинів, як між різними алюмосилікатами літію (евкрипит, сподумен, петаліт), так і між цими сполуками та кварцем. У стеклах цієї системи, які закристалізувалися, виявлені також метастабільні тверді розчини β-евкрипиту й β-кварцу. Ці тверді розчини отримали спеціальну назву кварц–О.

### 2.2.1 Сфери застосування літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів

З огляду на фазовий склад ситалів сподуменового типу, їхнє теплове розширення можна розглядати як результуючий розширення окремих фаз, що виникають у склі при його кристалізації. Значення теплового розширення (або стиснення) буде визначатися співвідношенням фаз, оскільки одні з них мають негативний коефіцієнт теплового розширення

(евкриптит), інші – позитивний (сподумен). Так, ситали, що містять більше 50 % евкриптиту, мають нульовий або від’ємний ТКЛР.

Отже, літієвоалюмосилікатні ситали забезпечують отримання найменшого чи близького до нуля ТКЛР, але найвища робоча температура ситалів порівняно невисока – до 1 100 °С. З відомих склокристалічних матеріалів найбільш термостійкими є сподуменові та кордієритові ситали. Кордієритові ситали більш жароміцні, однак, значення ТКЛР цих ситалів вище – в середньому  $(25-30) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , що знижує їхню стійкість до теплового удару.

Аналіз вітчизняної та закордонної науково-технічної та патентної літератури дозволив встановити, що на основі літійалюмосилікатних та літійсилікатних систем отримані склокристалічні матеріали, які відрізняються показниками щільності  $\rho \approx 2,36-2,4 \text{ г/см}^3$  та мають високі механічні властивості  $\sigma_{\text{згин}} \approx 220-440 \text{ МПа}$ ,  $HV \approx 8\ 100-8\ 400 \text{ МПа}$ . Однак зазначені показники тріщиностійкості для наведених матеріалів є недостатніми для їх використання як високоміцних матеріалів (табл. 2.2). Більшість відомих розробок матеріалів для бронезахисту та конструкційних бронелементів належать закордонним фірмам – США, Росія та ін. Серед вітчизняних розробок склокристалічних матеріалів на основі алюмосилікатних стекол відомі роботи НВП «Теплоенергомаш», які спрямовані на розробку сподуменових ситалів для виготовлення каталізаторів для окислення аміаку.

Ситали сподуменового складу характеризуються близькими до нуля значеннями ТКЛР, що обумовлює їхню високу термостійкість. Робоча температура деяких із матеріалів (Нео-11, геатрон-W) досягає 1 200 °С. Одним із недоліків таких матеріалів порівняно невисокі діелектричні характеристики, що пов’язано з присутністю лужних іонів у їхніх складах.

Більшість промислових літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів як основу кристалічну фазу містять  $\beta$ -сподумен.

Відомі склади ситалів сподуменового типу, вміст  $\text{Li}_2\text{O}$  в яких становить від 4 мас. % до 10 мас. %. До того ж, чим нижче вміст  $\text{Li}_2\text{O}$  в ситалі, тим вище його ТКЛР. Тому найбільший практичний інтерес становлять ситали на основі системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , що містять як основну кристалічну фазу  $\beta$ -сподумен та кількість  $\text{Li}_2\text{O}$  в яких не перевищує 4 мас. %. Крім того, ситали, отримані на основі стекол, що містять 4–12 мас. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , мають задовільні діелектричні характеристики.

У системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  отримані прозорі та світлочутливі ситали, синтезовані високотермостійкі щільні й пористі керамічні матеріали. Оптично прозорі літійалюмосилікатні ситали все широкое застосовуються як конструкційні матеріали в приладах сучасної техніки.

Таблиця 2.2 – Вітчизняні та закордонні літійалюмосилікатні склокристалічні матеріали

Система, каталізатори кристалізації	Кристалічна фаза	Механічні властивості	Країна, автор
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{BaO};$ $\text{ZnO}, \text{TiO}_2$	тв. розчини $\beta$ -сподумену та рутилу	$\rho = 2,5-2,6 \text{ г/см}^3$ ; $E = 95 \text{ ГПа}$ ; $\sigma_{\text{згин}} = 100-145 \text{ МПа}$ ; $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{К}^{-1}$ ; $K_{1C} = 5-9 \text{ кДж/м}^2$	РФ, А. Г. Ромашин
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O};$ $\text{LiF}, \text{CeO}_2, \text{CaF}_2, \text{NaPO}_3$	$\beta$ -сподумен, рутил, корунд	$\rho = 2,4-2,55 \text{ г/см}^3$ ; $E = 52 \text{ ГПа}$ ; $\sigma_{\text{згин}} = 100 \text{ МПа}$ ; $\alpha = 5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ ; $K_{1C} = 2,2 \text{ кДж/м}^2$	РФ, Є. І. Суздальцев
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; $\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2$	кеатит	$n < \pm 0,3$	США, F. Siebers
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; $\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{As}_2\text{O}_3$	$\beta$ -кварц, тверді розчини	$\rho = 2,55 \text{ г/см}^3$ ; $HK = 600$ ; $E = 90 \text{ ГПа}$ ; $K_{1C} = 0,91 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$	США, L. R. Pinckney
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; $\text{ZnO}, \text{P}_2\text{O}_5$	$\beta$ -сподумен	$\rho = 2,45 \text{ г/см}^3$ ; $HK = 580$ ; $E = 104 \text{ ГПа}$ ; $\sigma_{\text{згин}} = 220 \text{ МПа}$	США, R. W. Jones
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; $\text{P}_2\text{O}_5; \text{Fe}_2\text{O}_3; \text{CeO}_2$	$\beta$ -сподумен	$\rho = 2,4 \text{ г/см}^3$ ; $HK = 535$ ; $E = 88 \text{ ГПа}$ ; $\sigma_{\text{згин}} = 250 \text{ МПа}$	США, R. W. Jones
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; $\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{SnO}_2,$ $\text{ZnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3; \text{As}_2\text{O}_3$	$\beta$ -евкрипит	$\alpha = -1 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	США, Thilo Zachau
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\beta$ -сподумен	$\rho = 1,8 \text{ г/см}^3$ ; $\alpha = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$	Україна, О. В. Носенко

Склокристалічні матеріали системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  із добавками  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  або  $\text{PbO}$  ( $\text{ZnO}$ ) у кількості 13, 15 і 8,5 мол. %, відповідно, використовують як основу глазури для плиток.

Відома узгоджена зі сталлю за значенням ТКЛР літійалюмосилікатна склокераміка ( $\alpha = (180-200) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ ), яка використовується для спаїв. Спаї застосовуються для електроізоляції металевих деталей, їх можна піддавати механічній обробці та лазерному зварюванню. Збільшення ТКЛР досягається внаслідок спеціальної термообробки й коригування складу в бік зниження  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Дослідження хімічних властивостей кераміки на основі алюмосилікатів літію дало змогу встановити нові сфери застосування виробів із неї. При випробуванні евкриптитової та сподуменової кераміки у водних розчинах мінеральних кислот і лугів були виявлені істотні відмінності в поведінці евкриптитових зразків, випробуваних у тих самих умовах, що й сподуменові. При впливі на евкриптитові зразки 2Н розчину сірчаної кислоти при температурі 25 °С протягом 24 годин вони втрачали до 70 % ваги, при кип'ятінні протягом 4 годин вони повністю руйнувалися. Така властивість кераміки на основі алюмосилікатів літію, кристалічна фаза якої представлена  $\beta$ -евкриптитом, дозволяє використовувати її як розчинну неорганічну високотемпературну зв'язку для високоглиноземистої кераміки, призначеної для експлуатації в спеціальних умовах.

Також склокераміка системи LAS привернула значну увагу як структурно-функціонального матеріалу через її високу стійкість до термічних ударів. Не дивлячись на вихідні можливості LAS склокераміки, складності при її одержанні виникають унаслідок того, що скло сподуменового складу має високу температуру плавлення та високу в'язкість. Для того, щоб зменшити температуру плавлення та в'язкість використовуються різноманітні добавки, такі як  $B_2O_3$ , оксиди лужних металів та оксидів лужноземельних металів, але вони можуть негативно впливати на властивості ситалу.

При виробництві термостійких склокристалічних літійалюмосилікатних матеріалів необхідно використовувати дорогий реактив  $Li_2CO_3$ , що вводиться в шихту. Заміна його на природні петаліт і сподумен не зовсім доцільна через рідкість цих мінералів. Тому з точки зору економії дефіцитного  $Li_2O$  найбільш вигідний синтез петалітових ситалів типу  $Li_2O-Al_2O_3-8SiO_2$  (1 : 1 : 8). Однак, як вже зазначалося вище, петаліт безпосередньо з розплаву кристалізується (дуже високі температури плавлення). Кристали  $\beta$ -евкриптиту мають сильну анізотропією теплового розширення, тому найдоцільнішим є отримання ситалів, що містять як основної кристалічної фази  $\beta$ -сподумен.

Отже, літійалюмосилікатні ситали забезпечують отримання найменшого або близького до нуля ТКЛР, але найвища робоча температура ситалів порівняно невисока – до 1 100 °С.

## 2.2.2 Діаграма стану системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Діаграма стану системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  має велике значення для отримання термостійких ситалів, що мають нульове, негативне або позитивне значення коефіцієнта термічного розширення. На діаграмі показано шість подвійних і чотири потрійних сполуки (рис. 2.2).

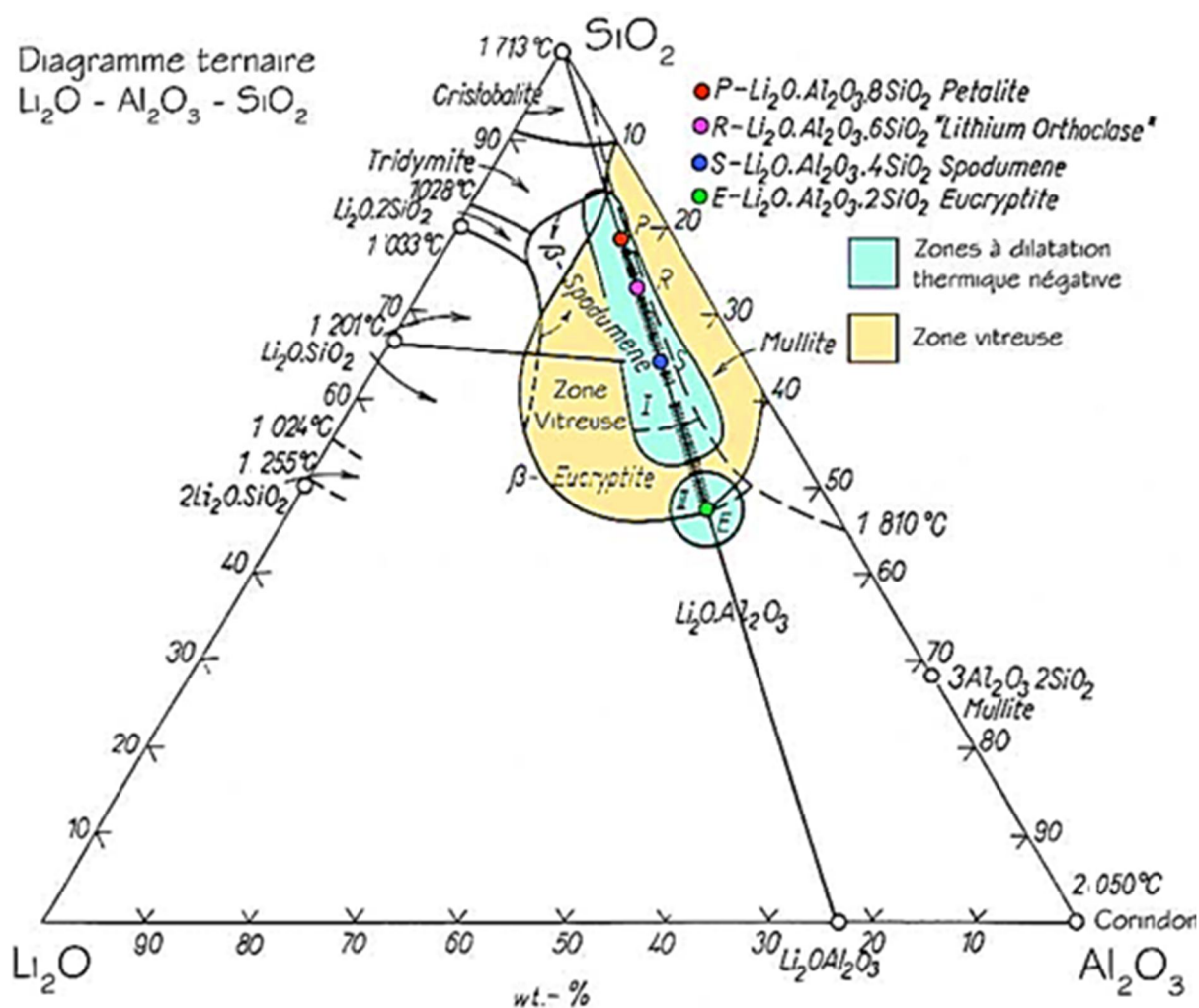


Рисунок 2.2 – Діаграма стану  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Потрійними сполуками є такі: петаліт  $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ , сподумен  $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , евкриптит  $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  та сполуки  $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Вищевказані кристалічні фази літійалюмосілікатної системи (евкриптит, сподумен і петаліт) лежать у зоні склоутворення на прямій  $\text{SiO}_2-\text{LiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Петаліт, сподумен та евкриптит є природними мінералами й можуть бути отримані також штучно. Петаліт і сполуки  $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  безпосередньо кристалізуються з розплаву: петаліт був синтезований при

гідротермальних умовах (температура 300–600 °С і тиск 70–2 300 МПа), властивості отриманого продукту відповідали такому природньому мінералу. Сполуку  $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  було отримано повільним нагріванням природнього петаліту до 1 200 °С. Усі потрібні сполуки мають високотемпературну ( $\beta$ ) і низькотемпературну ( $\alpha$ ) модифікації.

Природний сподумен (його різновиди – гиденіт і кунцит) є  $\beta$ -модифікацією, оборотно перетворюється, хоча й дуже повільно, в стійку тетрагональну  $\beta$ -фазу при температурі  $500 \pm 15$  °С. Згадане перетворення незворотне, перехід у  $\beta$ -модифікацію супроводжується значним збільшенням об'єму (близько 30 %). Стійка  $\beta$ -модифікація має, за Хатчем, точку плавлення при температурі 1 423 °С.

Евкриптит має дві модифікації – низькотемпературну ( $\alpha$ ) і високотемпературну ( $\beta$ ). Сам  $\beta$ -евкриптит нестійкий і розпадається нижче температури ліквідусу (1 397 °С) на глинозем і  $\beta$ -евкриптитоподібну речовину. Тоді як кристали природного евкриптиту тригональні (подібно кварцу), штучно отримана  $\beta$ -модифікація гексагональна, проте, згідно з Вінклером, вона одноосьова та подібна нефеліну. Вейсберг згадував про ромбодричну модифікацію складу  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Встановлено, що певні літійалюмосилікатні кристалічні фази мають кристалічну структуру, подібну структурі деяких модифікацій  $\text{SiO}_2$ . У цьому сенсі структура  $\beta$ -евкриптиту є похідною від гексагональної структури  $\beta$ -кварцу. Подібно до цього  $\beta$ -сподумен є похідним тетрагональної форми  $\text{SiO}_2$  – кітиту.

Мінералам сподумену й евкриптиту властива анізотропія теплового розширення, унаслідок чого при нагріванні відбувається безперервна зміна кутів між хімічними зв'язками, а також зміна міжатомних відстаней в ґратці, яка не супроводжується утворенням нових елементів симетрії в структурі матеріалу.

У  $\beta$ -сподумені спіральні ланцюги з кремнекисневих і алюмокисневих тетраедрів, що містять порівняно жорсткі зв'язки Al–O і Si–O, які розташовуються в ґратці навколо гвинтової осі четвертого порядку. При нормальній температурі в ґратці з такою структурою спостерігаються значні напруги. У процесі нагрівання змінюються кути між хімічними зв'язками сусідніх тетраедрів  $[\text{AlO}_4]^{4-}$  та  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , унаслідок чого розташування тетраедрів у межах однієї елементарної комірки змінюється в такий спосіб, що параметр осередку «а» зменшується, а параметр осередку «с» зростає. Напрямок результуючого вектора деформації,

викликані розглянутими змінами в структурі решітки, заздалегідь передбачити важко. Характер зміни при нагріванні спіральних ланцюгів із кремнекисневих і алюмокисневих тетраедрів у структурі  $\beta$ -сподумену можна порівняти з поведінкою спіральної пружини, що піддається деформації. Якщо таку пружину піддати впливу напруг, що розтягують, то залежно від величини модуля її жорсткості в ній може відбуватися як розтягнення, так і стиснення окремих витків.

Кристалічна решітка  $\beta$ -сподумена може бути представлена як похідна структури кїтиту (тетрагональної модифікації кремнезему), утвореної чотирикратними спіральними ланцюжками, сформованими тетраедрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . У  $\beta$ -сподумені частина іонів силіцію заміщується іонами алюмінію, а електростатичний баланс решітки зберігається внаслідок упродовження еквівалентної кількості іонів літію в пустоти структури.

Відмінною особливістю  $\beta$ -сподуменових кристалів є наявність каналів у структурній решітці, в яких можливо вільне переміщення іонів  $\text{Li}^+$ , які інтенсивно беруть участь у процесі провідності.

Через ізоморфне заміщення  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  на  $[(\text{AlO}_4)\text{Li}]^{3-}$  у структурі  $\beta$ -евкриптити відбувається подвоєння елементарної комірки по осі «с». Ланцюжки з  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  і  $[\text{AlO}_4]^{4-}$  тетраедрів чергуються, так само як і у високотемпературному кварці, утворюють спіралі, злегка спотворені іонами літію. Порівнюючи зі структурою високотемпературного кварцу, структура  $\beta$ -евкриптити дещо ослаблена ізоморфними заміщенням кремнекисневих тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  на алюмокисневі  $[\text{AlO}_4]^{4-}$ . В евкриптиті відстань  $\text{Li}-\text{O}$  2,01 Å, що свідчить про майже повне зіткнення іонів літію й кисню. Відсутність значних пустот у цьому вузлі надає структурі евкриптити великий енергетичний вигравш, чого не можна сказати про структуру інших лужних алюмосилікатів. Для перетворення гексагональної  $\beta$ -евкриптитової фази в тетрагональну кристалічну структуру типу  $\beta$ -сподумену необхідна температура в межах 930–940 °С.

### 2.2.3 Особливості кристалізації стекол у системі $\text{LiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

Стекла в системі  $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , склад яких відповідає стехіометричному складу сподумену або евкриптити з додаванням будь-якого каталізатора (зазвичай  $\text{TiO}_2$ ) або без нього можуть бути закристалізовані з утворенням сподумена, евкриптити, кварцеподібних

твердих розчинів (при додаванні  $\text{TiO}_2$ ). Вид фази, що кристалізується залежить, передусім, від вихідного складу, режиму термообробки та каталізатора зародкоутворення. Стабільні тверді розчини  $\beta$ -евкриптиту кристалізуються в складах, близьких до стехіометричного складу евкриптиту  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Склади склокристалічних матеріалів, де основною кристалічною фазою є тверді розчини  $\beta$ -кварцу або  $\beta$ -сподумена, більш багаті  $\text{SiO}_2$ .

На думку низки дослідників, при кристалізації стекол системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  можливе існування твердих розчинів як між різними алюмосилікатами літію (евкриптит, сподумен, петаліт), так і між цими сполуками та кварцом. Так, евкриптит утворює змішані кристали, що включають до 68 % сподумену, а сподумен може містити до 16 % евкриптиту.

Метастабільні тверді розчини  $\beta$ -евкриптиту та  $\beta$ -кварцу отримали назву кварц-О (на відміну від  $\beta$ -кварцу кварц-О стійкий при нормальній температурі). Для ситалів сподуменового типу характерні також тверді розчини, що отримали назву кварцу-К, крайніми членами ряду яких є  $\beta$ -сподумен і кітит (тетрагональна модифікація кварцу).

Поряд зі стабільними твердими розчинами  $\beta$ -евкриптиту і  $\beta$ -сподумену при кристалізації стекол виділяються нестабільні тверді розчини (особливо в інтервалі температур від  $800^\circ\text{C}$  до  $900^\circ\text{C}$ ), які мають структуру, аналогічну гексагональному  $\beta$ -кварцу, а їхній хімічний склад лежить на прямій між стехіометричним складом евкриптиту і  $\text{SiO}_2$ .

Тверді розчини  $\beta$ -кварцу є метастабільними фазами й під час нагрівання їх при постійній температурі переходять у тверді розчини  $\beta$ -сподумена. Кінетика переходу метастабільних твердих розчинів ( $\beta$ -кварцу) у стабільні тверді розчини  $\beta$ -сподумену значно залежить від температури. На механізм виділення метастабільних твердих розчинів  $\beta$ -кварцу при кристалізації стекол літійалюмосілікатної системи впливає метастабільна ізоляція, якщо температура кристалізації нижче температури ліквідації.

Дослідження процесу кристалізації в системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  і за допомогою рентгеноструктурного аналізу показали, що в ролі основної кристалічної фази утворюються тверді розчини  $\beta$ -сподумену, відповідають складу  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , а не  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , який зазвичай зустрічається в природі. Як відомо,  $\beta$ -сподумен утворює тверді розчини з діоксидом кремнію, тому варто очікувати, що виявлена структура

$\beta$ -сподумену не є кристалічною фазою зі співвідношенням  $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:1:4$ , що зустрічається в природі, а скоріше є збагаченим діоксидом кремнію представником твердих розчинів.

Дослідженнями фазових перетворень у стеклах складів  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$  (де  $n = 4-8$ ), які каталізовано оксидом титану, показано, що продуктами кристалізації в інтервалі температур до  $800-820^\circ\text{C}$  є висококремнеземисті члени евкриптитоподобного ряду твердих розчинів, які, взаємодіючи з висококремнеземистою залишковою склофазою, насичуються  $\text{SiO}_2$  і з підвищенням температури перекристалізуються в  $\beta$ -сподуменову структуру.

### 2.3 Ситали на основі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Останніми роками спостерігається збільшення попиту на універсальні матеріали, які здатні витримувати високошвидкісну механічну дію (захист від куль, виготовлення абразивного інструменту тощо) та конкурувати з більш вартісними відомими керамічними аналогами.

2.3.1 Перспективні напрями використання ситалів на основі дисилікату літію

Зазвичай для вирішення цих завдань використовуються ситали на основі кристалічних фаз кордієриту, анортиту, але вони вже не здатні задовольнити зростаючі вимоги щодо механічної міцності, твердості та технологічності. Ці обставини стали підставою для розробки й синтезу нових складів ситалів на основі високоміцної сполуки – дисилікату літію (табл. 2.3).

На сьогодні склокераміка на основі дисилікату літію вже тривалий час успішно застосовується у стоматології через її високу міцність, природний зовнішній вигляд та можливість пресування дуже тонких конструкцій (рис. 2.3).

Міцність на вигин такої конкурентоспроможної високоякісної стоматологічної склокераміки складає  $450\text{ МПа}$  (табл. 2.4).

Таблиця 2.3 – Властивості дисилікату літію

Показник	Значення
ТКЛР, $\alpha_{100-500} \cdot 10^7$ , град <sup>-1</sup>	105
Міцність на вигин, МПа	360
В'язкість руйнування, МПа·м <sup>1/2</sup>	2,25
Модуль Юнга, ГПа	95
Твердість за Віккерсом, МПа	5 800
Хімічна стійкість, мкг/см <sup>2</sup>	40
Температура кристалізації, К	1 113
Температура плавлення, К	1 305
Щільність, г/см <sup>3</sup>	2,454
Показники заломлення Ng	1,558
Np	1,547
Ng – Np	0,011

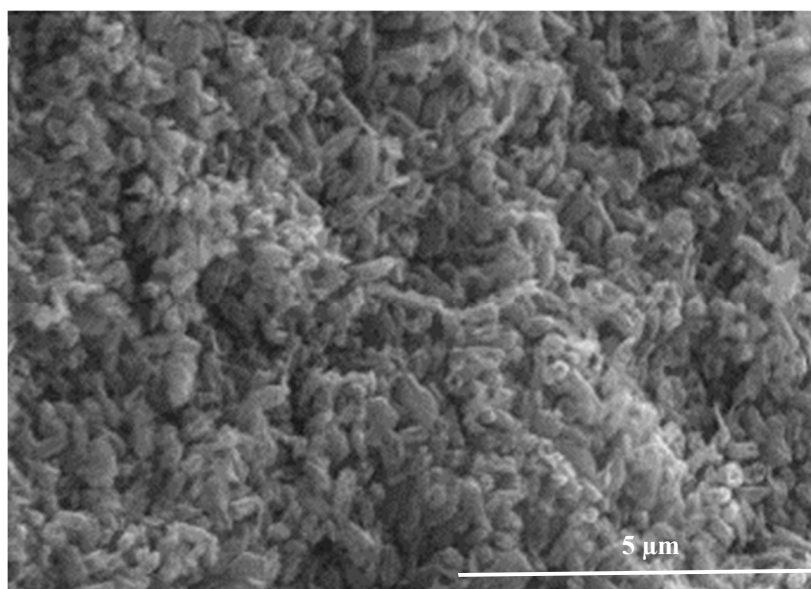


Рисунок 2.3 – Структура склокераміки на основі дисилікату літію

Відомі склокристалічні матеріали (1) на основі мета- та дисилікату літію, одержані за двостадійною технологією, які характеризуються високою міцністю на вигин, твердістю та питомим електроопором (табл. 2.4). Балістичні випробування підтвердили їхню конкурентну здатність при захисті від куль ЛПС з серцевиною з м'якої сталі порівняно з застосовуваним карбідом бору. Встановлена перспективність їх використання як ізоляторів.

Таблиця 2.4 – Відомі види склокераміки на основі дисилікату літію та показники властивостей

Призначення	Стоматологічний матеріал	Поліфункціональні матеріали					
		1	2	3	4	5	6
Температура варки, К							
Варка	1 773	1 473– 1 523	1 573– 1 623	1 523– 1 623	1 823	–	1 673– 1 773
Температури термічної обробки, К / тривалість, год							
Відпал	833	–	673–693	663–693	783	–	723–773
I стадія	873–1 023 / 10–120	753–773 / 5	753–793 / 2-3	753–793 / 1-3	753–803 / 1-24	863–883 / 10	873– 1 083 / 0,25–4
II стадія	1 073–1 223/ 0,05–0,25	953–993 / 1,5	953–993 / 1-2	853–893 / 0,5–10	953–998 / 0,5–24	1 043– 1 273 / 2	948– 1 273 / 0,25–4
III стадія	–	–	–	943– 1 003 / 1-3	1 103– 1 143 / 0,1–5	–	–
Властивості							
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	–	2,36– 2,47	2,39– 2,45	2,36– 2,46	2,45– 2,5	2,53– 2,73	2,45
$\sigma_{згин}$ , МПа	300–450	270–380	380–400	343–441	–	119	–
$\alpha \cdot 10^7$ , °С <sup>-1</sup>	–	–	106–114	100–120	125	–	65–80
Твердість, МПа	–	$HV =$ 7 300– 8 700	–	–	$HK =$ 505–635	$HV =$ 6 400– 11 000	$HK =$ 680
$K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	–	1,6–1,8	–	–	–	1,7–2,4	–
$\rho_v$ , Ом·см	–	10 <sup>14</sup>	–	–	–	–	–

Відомий високоміцний ситал (2) на основі літієво-силікатного скла з вмістом дисилікату літію та кремнезему розміром 0,2–0,4 мкм відрізняється низькою щільністю у поєднанні з високою механічною міцністю, що дає можливість застосовувати розроблений матеріал в умовах екстремальних навантажень. Гідролітична стійкість матеріалу відповідає I класу. Балістичні випробування показали, що межа тильної міцності зразків на основі розробленого ситалу на 5–7 % вища, аніж зразків із карбїду бору. З огляду на складну технологію отримання кераміки на основі карбїду бору, велику вагу та високу вартість, підтверджена перспективність застосування розробленого ситалу в умовах екстремальних навантажень, як більш дешевого й технологічного.



Існує склокерамічний матеріал (3) у системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{MnO}_2-\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ , що характеризується високими міцнісними та експлуатаційними показниками, а також конструкції на його основі для захисту від ударних впливів і абразивного зносу (табл. 2.4).

У США створено високоміцний склокристалічний матеріал (4) на основі дисилікату літію, кристобаліту та шпінелі з високою балістичною стійкістю. Однак температурний коефіцієнт лінійного розширення ситалу розроблених склокристалічних матеріалів не дозволяє забезпечити термостабільність основних властивостей і лінійних розмірів матеріалу при зміні температури (табл. 2.4).

У Великобританії (5) пропонується спосіб отримання прозорої склокерамічної броні з високою механічною міцністю для оглядових вікон, транспортних засобів, вітрового осклування гелікоптерів. Для отримання високої щільності центрів кристалізації  $> 10^{20}$  на метр кубічний термообробку вихідного скла на стадії зародкоутворення переважно проводять в інтервалі 793–853 К упродовж 10–170 год. Ситали, одержані за удосконаленим режимом (I стадія – 863 К, 2 год; II стадія – 1 023 К, 2 год), характеризуються наступними значеннями властивостей:  $\rho = 2,53 \text{ г/см}^3$ ,  $\sigma_{\text{згин}} = 167 \text{ МПа}$ ,  $HV = 8700 \text{ МПа}$ ,  $E = 101 \text{ ГПа}$ ,  $K_{1C} = 2,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  (табл. 2.4).

Матеріали (6) відрізняються достатньо тривалими строками стадій термічної обробки на етапі зародкоутворення кристалів, що позначається на їхній технологічності та вартості. При зменшенні часу термічної обробки вказані матеріали мають недостатні значення твердості та в'язкості руйнування для їх використання в умовах високошвидкісної механічної дії.

Однак відомі склокристалічні матеріали на основі системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  характеризуються доволі тривалим часом термічної обробки, який, за рекомендаціями авторів, складають від 100 годин на першій стадії до 20 годин на другій стадії, а шпінельвмісні ситали відрізняються високими температурами варки, термічної обробки та порівняно високою щільністю (2,7–3,0  $\text{г/см}^3$ ) (табл. 2.5).

Відомий склад високоміцної склокераміки поліфункціонального призначення, який містить в якості кристалічної фази 30–65 мас. % дисилікату літію та 20–60 мас. %  $\beta$ -сподумену. Розроблена склокераміка завдяки особливостям структури характеризується низькими показниками щільності.

Таблиця 2.5 – Порівняльна характеристика властивостей та режимів термічної обробки прозорих склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію та шпінелі

Показники		Склокристалічні матеріали	
Основні кристалічні фази		Дисилікат літію	Шпінель
Щільність, г/см <sup>3</sup>		2,35–2,45	2,7–3,0
Міцність на згин, МПа		38–40	–
Модуль пружності, ГПа		94	94,5–110
Мікротвердість, МПа		6 800	10 540
Показник тріщиностійкості, МПа·м <sup>1/2</sup>		0,9–1,29	0,8–1,3
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, град <sup>-1</sup>		(106–114)·10 <sup>-7</sup>	(35–56)·10 <sup>-7</sup>
Режими термічної обробки: температура, °С / тривалість, год	перша стадія	480 / 100	750–850 / 2
	друга стадія	630 / 20	900–1150 / 4

Однак значення показників твердості не дозволяють використовувати вказані матеріали як високоміцні та вогнестійкі для елементів бронезахисту. З огляду на перспективність вказаних вище матеріалів та актуальне на сьогодні завдання підвищення рівня захисту спеціальної техніки, яка експлуатується в умовах високих температур та механічних навантажень, стає цікавою розробка складів літійсилікатних стекол та одержання на їхній основі в умовах короткотривалої низькотемпературної термічної обробки полегшених бронеситалів.

### 2.3.2 Дослідження діаграми стану системи Li<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> та особливості кристалізації високоміцних літійсилікатних стекол

Як окрема система Li<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> має значення у виробництві літєвих полив і стекол для скляних електродів. Крім того, силікати літію характеризуються дуже високим термічним коефіцієнтом лінійного розширення.

Наприклад, дисилікат літію Li<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> має значення ТКЛР (40–120)·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>. Тому ця система є основою для з'єднань склокристалічних матеріалів, які використовуються для спаїв зі сталлю й іншими металами. Діаграма стану системи Li<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> наведена на рисунку 2.4.

У вивченій частині системи утворюються три хімічні сполуки: дисилікат літію Li<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>, метасилікат Li<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> й ортосилікат 2Li<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>.

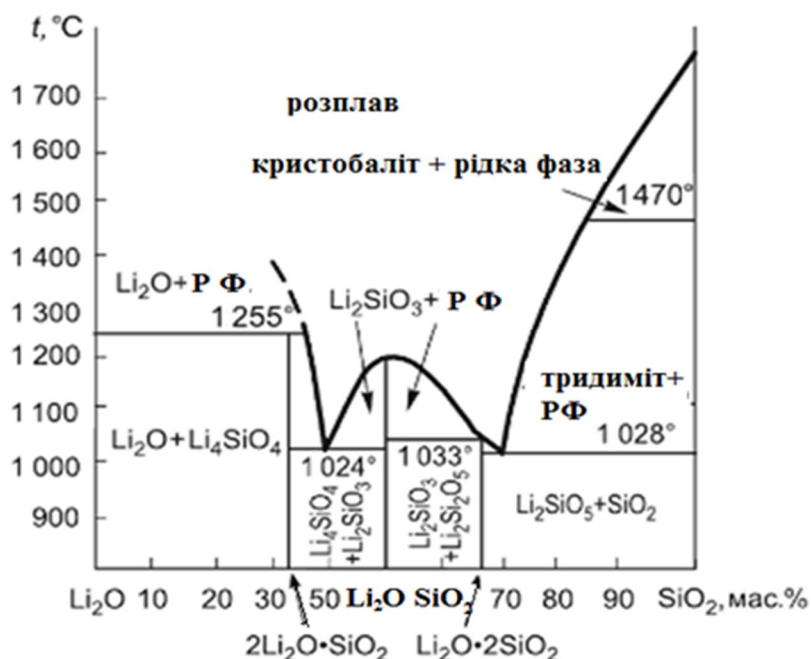


Рисунок 2.4 – Діаграма стану системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Дисилікат літію  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  плавиться при  $1034^\circ\text{C}$  із частковим розкладанням на метасилікат літію та рідину. За деякими даними має поліморфне перетворення при  $939^\circ\text{C}$  із дуже малим тепловим ефектом. Належить до ромбічної системи та має щільність  $\rho = 2454 \text{ кг/м}^3$ . Координаційне число іонів літію за киснем у дисилікаті – 4. З оксидом силіцію дисилікат літію дає евтектики з температурою плавлення  $1028^\circ\text{C}$ . У складах, близьких до дисилікату, утворюються тверді розчини.

Метасилікат літію  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  плавиться конгруентно при  $1201^\circ\text{C}$ . Кристали належать до ромбічної системи та мають щільність –  $2520 \text{ кг/м}^3$ . Має ланцюги з груп  $(\text{SiO}_3^{2-})$ . Координаційне число літію за киснем – 4. Використовується для калібрування термопар. З дисилікатом літію евтектики не утворює, а з ортосилікатом має евтектики з температурою плавлення  $1024^\circ\text{C}$ .

Ортосилікат літію  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  плавиться інконгруентно при  $1255^\circ\text{C}$ , який розкладається на  $\text{Li}_2\text{O}$  і рідину. У висококремнеземистій частині системи ліквідус має дещо вигнуту S-подібну форму, що свідчить про можливість існування зони метастабільної підліквідусної ліквідації, встановленої згодом Ф. Я. Галаховим і О. С. Алексєєвою. Бінодальна крива ліквідації має критичну точку зі складом, мас. %: 9  $\text{Li}_2\text{O}$  і 91  $\text{SiO}_2$ ; і температурою  $910^\circ\text{C}$ . Інваріантні точки системи наведені в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Інваріантні точки в системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 

№ з/п	Співіснуючі фази	Процес	Склад, мас. %		Температура, °C
			$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	
1	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ + тридиміт + рідина	евтектика	17,8	82,2	1 028
2	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ + $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ + рідина	іноконгруентне плавлення	19,9	8,1	1 034
3	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ + рідина	плавлення	33,22	66,78	1 201
4	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ + $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ + рідина	евтектика	14,7	55,3	1 024
5	$\text{Li}_2\text{O}$ + $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ + рідина	іноконгруентне плавлення	49,1	50,9	1 255

Детальними дослідженнями встановлення послідовності процесу кристалізації при нагріванні літійсилікатних стекол займалися в інституті хімії силікатів імені І. В. Гребенцікова (РФ) науковці А. М. Калініна, В. М. Филипович та інші. Останніми роками в даному інституті Г. А. Сичовою зі співавторами особлива увага приділяється впливу каталізаторів кристалізації Pt та Au на кінетику зародження кристалів мета- та дисилікату літію у фоточутливих стеклах стехіометричного складу з вмістом  $\text{Li}_2\text{O} = 23,4\text{--}35,0$  мол. %.

У процесі кристалізації скла системи  $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$  викривується чотириступінчаста термічна обробка. Результати експериментів виявили два піки кристалізації при  $672\text{ }^\circ\text{C}$  і  $839\text{ }^\circ\text{C}$ . При температурі нижче  $770\text{ }^\circ\text{C}$  та часі витримки 20 хв домінує фаза метасилікату літію ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), а при вищих температурах утворюються кристали дисилікату літію.

При підвищенні температури та тривалішій витримці переважає  $\text{LS}_2$ , а також незначний вміст кристобаліту та фосфату літію. Фаза LS зникає, коли температура термообробки досягає  $790\text{ }^\circ\text{C}$  або при витримці більше 1 год при  $770\text{ }^\circ\text{C}$ . Твердість за Віккерсом склокераміки на основі  $\text{LS}_2$  складала  $8,1\text{--}8,4$  ГПа та міцність на згин перебувала в діапазоні  $282\text{--}307$  МПа. Відхилення тріщини спостерігали вздовж меж кластера  $\text{LS}_2$ .

Кераміка в системі  $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$  досліджена шляхом включення  $\text{ZrO}_2$ . Визначено вплив  $\text{ZrO}_2$  на формування фази, мікроструктуру, двовісну міцність на згин та напівпрозорість. Дослідження проводилися за допомогою диференціальної скануючої калориметрії, рентгенівської дифрактометрії та скануючої електронної мікроскопії. Механічну міцність вимірювали відповідно до норм ISO 6872 і коефіцієнтом контрастності, визначеним методом BS 5612.

Діоксид цирконію впливає на кристалізацію, гальмуючи ріст кристалів. Зі збільшенням вмісту  $ZrO_2$  кристали стають меншими. Збільшуючи температуру кристалізації, можна поліпшити ріст кристалів.

Прозорість склокераміки регулюється додаванням  $ZrO_2$ . Одержана високопрозора склокераміка з коефіцієнтом контрастності, що дорівнює приблизно 0,4, та з мікроструктурою високої міцності.

Склокераміка, яка характеризується високою міцністю має замкнену та кластерну мікроструктуру. Така мікроструктура чітко розвинута від нанорозмірних частинок до заблокованих субмікронних стрижнів, а потім до сітчастих і заблокованих зернових кластерів (рис. 2.5). Суттєве посилення міцності на вигин літійдисилікатної склокераміки корелює з такою мікроструктурою склокераміки на основі дисилікату літію. Субмікронні подовжені стрижні поєднуються, утворюючи шаруваті скупчення, і формують міцну структурну одиницю. Наведено схематичне зображення як результати експерименту (рис. 2.5).

Важливим напрямом створення високоміцних ситалів на основі дисилікату літію є розробка літійсилікатної склокераміки в системі  $SiO_2-Al_2O_3-K_2O-Li_2O$  стоматологічного призначення.

Відомі стекла в системі лейцит-дисилікат літію з масовим співвідношення 50 : 50 та 25 : 75, відповідно. Синтез літійдисилікатної склокераміки за твердофазною реакцією між  $Li_2SiO_3$  і  $SiO_2$ .

## **2.4 Ситали на основі системи $CaO-Al_2O_3-SiO_2$**

Анортитові ситали поліфункціонального призначення успішно використовуються в багатьох галузях науки та техніки завдяки високим механічним, термічним і електричними властивостям, дешевизні сировинних матеріалів і широкому розповсюдженню їх у природі.

### **2.4.1 Основні сфери застосування анортитових ситалів**

Для синтезу анортит-воластонітових шлакоситалів будівельного призначення використовується багато видів промислових відходів – лужні шлаки з високим вмістом оксиду кальцію (43–50 %), золи горючих сланців, а також відходи гірських порід, зокрема базальтової породи.

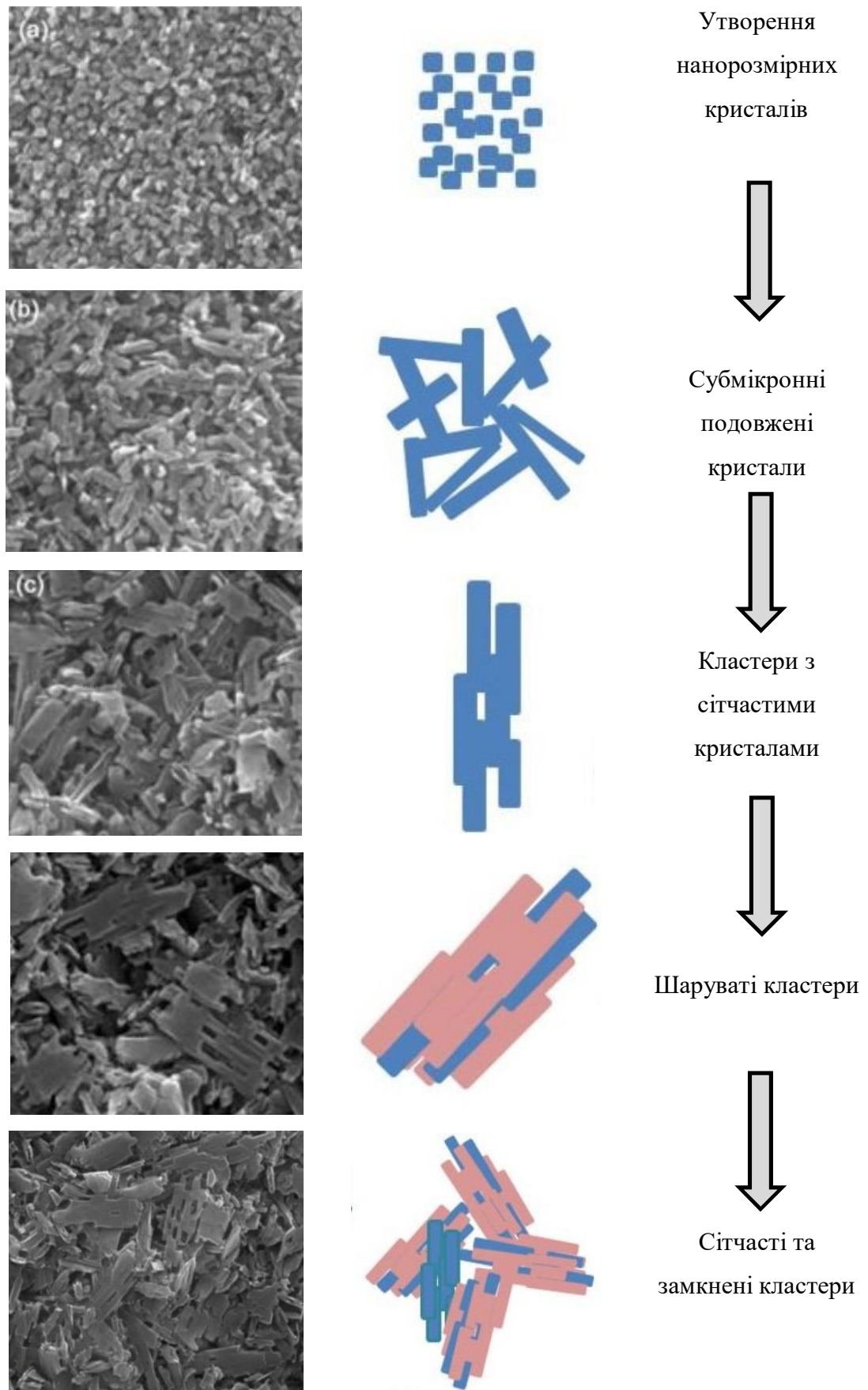


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення процесу формування сітчастих та зчеплених скупчень дисилікату літію у склокерамічних матеріалах

Зважаючи також на порівняно низьку енергоємність технологічних процесів при синтезі анортитових ситалів, упровадження високоміцних матеріалів на їхній основі дасть змогу забезпечити енерго- та ресурсозбереження в силікатній галузі при їхньому впровадженні в скляній, будівельній галузях, електроенергетиці та машинобудуванні.

Компанією *Corning Glass Work* (США) розроблено вогнетривкі ситали на основі стекол системи  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  такого складу, мас. %:  $\text{CaO}$  – 13,2;  $\text{SrO}$  – 6,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 14,3;  $\text{SiO}_2$  – 35,8 та  $\text{TiO}_2$  – 14,3. Склокристалічні матеріали на основі анортиту та рутилу отримують за таким режимом термічної обробки: перша стадія – температури ( $T$ )  $T = 800-900$  °С, швидкість підняття 20 °С/год, друга стадія –  $T = 900-1\ 300$  °С, швидкість підняття 100 °С/год, витримка при  $T = 1\ 300$  °С упродовж 6 годин. Ситали характеризуються такими властивостями: твердість за Кнупом 609; щільність 2 965 кг/см<sup>3</sup>.

Забезпечення низьких діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) до 5–6 та ТКЛР  $(46-65) \cdot 10^{-7}$  °С<sup>-1</sup> дає змогу використовувати склокерамічні композиційні матеріали на основі боратного скла та анортитової кераміки, що спікаються при низькій ( $T \leq 900$  °С), як діелектрик і матеріали для підкладок. Для міжшарової ізоляції багаторівневих товстоплівкових МДМ-структур розроблено новий анортитовий ситалоцемент. Його  $\epsilon$  становить 5–7 (1–1 000 кГц), тангенс кута діелектричних втрат ( $tg\delta$ ) не перевищує  $20 \cdot 10^{-4}$  (1 МГц), зміна  $tg\delta$  не перевищує  $5 \cdot 10^{-4}$  (1 МГц). Склокристалічний матеріал на основі анортиту для напівпровідників із ТКЛР  $60 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> отримують на основі скла, мас. %:  $\text{CaO}$  – 12,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,8;  $\text{SiO}_2$  – 48,7 та  $\text{TiO}_2$  – 12,7; при температурі варки 1 680 °С упродовж 16 годин та термічній обробці за таким режимом: перша стадія –  $T = 700$  °С з тривалістю 1 година, друга стадія –  $T = 1\ 250$  °С із тривалістю 4 години.

Для отримання армованої склокераміки з робочою  $T > 1\ 300$  °С використовують склокерамічну матрицю, яка не містить  $\text{TiO}_2$ , зі складом, у мас. %:  $\text{CaO}$  16,0–20,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  38,5–46,0;  $\text{SiO}_2$  35,0–42,0 і до 10 % зародкоутворювача з групи, що включає, %:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,1–3,0;  $\text{HfO}_2$  0,25–3,0;  $\text{MoO}_3$  2,0–5,0;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0,25–3,0;  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0,25–3,0;  $\text{WO}_3$  0,25–3,0 і  $\text{ZrO}_2$  1,0–10,0, причому вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на 5–50 мол. % перевищує його вміст у стехіометричному триклінному анортиті. Переважними кристалічними фазами в склокераміці є воластоніт, триклінний анортит, муліт і (або)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

На сьогодні сфери застосування анортитових ситалів значно розширилися у напрямі створення високоміцних матеріалів медичного та військового призначення.

Для протезування зубів компанією *Hoya Corporation* (Японія) розроблено склокристалічні матеріали на основі стекол складу, в мас. %: MgO 8–20; CaO 18,0–43,0; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10,0–25,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,0–23,0; SiO<sub>2</sub> 25,0–40,0 і 10 мас. %  $\Sigma$  (Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SrO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Розроблені склокристалічні матеріали на основі біоактивної кристалічної фази трикальцій фосфату (ТКФ) та високоміцних кристалічних фаз анортиту, діопсиду та форстериту характеризуються високими механічними властивостями.

Анортит-діопсидові склокристалічні матеріали активно використовують як імпланти для кісткового ендопротезування. Міцність на вигин анортитової склокераміки, що містить 32 мас. % ТКФ, і діопсидової склокераміки, яка містить 38 мас. % ТКФ, що відповідають евтектичному складу фазової діаграми, становить 236 МПа і 226 МПа, відповідно. Модуль Юнга й показник тріщиностійкості становили 89,4 ГПа і 2,5 МПа·м<sup>1/2</sup> для анортитової та 126 ГПа і 2,3 МПа·м<sup>1/2</sup> для діопсидової склокераміки, відповідно.

Як альтернатива кордієритовим бронеситалам, які характеризуються високими температурно-часовими умовами варки та термічної обробки, анортитові ситали є ефективним захистом від високоенергетичних засобів ураження з високою проникною здатністю. Високоміцні склокристалічні матеріали для бронезахисту на основі анортиту отримані на основі стекол складу, в мас. %: CaO 7,0–22,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,0–40,0; SiO<sub>2</sub> 15,0–46,0 та TiO<sub>2</sub> 0,3–10,0. Ситали отримані за низькотемпературним режимом (температура варки 1 520 °С, упродовж 120 хв; термічна обробка: перша стадія –  $T = 950$  °С, тривалість 30 хв, друга стадія –  $T = 1 020$  °С, тривалість 4 год) характеризуються такими властивостями: твердість за Віккерсом 9,3–10,0 ГПа; міцність на стиснення 150–300 МПа, модуль пружності 100 ГПа; ТКЛР  $52 \cdot 10^{-7}$  °С<sup>-1</sup>; щільність 2 700 кг/см<sup>3</sup>. Однак вказані ситали характеризуються недостатньо високими механічними властивостями для їх використання як ефективного бронезахисту в умовах значних динамічних навантажень.



## 2.4.2 Особливості фазоутворення в системі CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

Система CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> була вперше детально досліджена Г. Ранкіним і Ф. Райтом. Надалі в запропоновану ними діаграму стану цієї системи було внесено деякі уточнення й зміни. Уточнена діаграма стану системи CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, за Е. Осборном і М. Муаном, подана на рисунку 2.6. У цій системі існує багато хімічних сполук, зокрема кілька бінарних і дві потрійні.

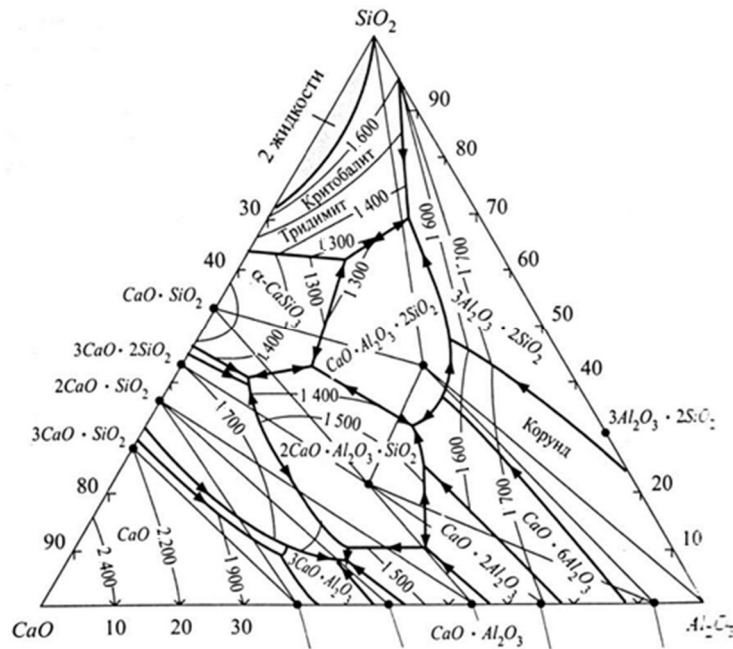


Рисунок 2.6 – Діаграма стану системи CaO–Al<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>

Бінарні сполуки представлені силікатами кальцію – 3CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·2SiO<sub>2</sub> та CaO·SiO<sub>2</sub>, алюмосилікатом 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, які розглядалися раніше при дослідженні подвійних систем CaO–SiO<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, та алюмінатами кальцію – 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (плавиться інконгруентно при  $T = 1535\text{ °C}$ ), 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (за деякими даними, ця сполука має склад, який виражається формулою 5CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (плавиться конгруентно при  $T = 1455\text{ °C}$ ), CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (плавиться конгруентно при  $T = 1600\text{ °C}$ ), CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (раніше формула 3CaO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (плавиться конгруентно при  $T = 1730\text{ °C}$ , однак існують дані і про інконгруентне плавлення цієї сполуки при  $1765\text{ °C}$ ) та CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (плавиться інконгруентно при  $1850\text{ °C}$ ).

Потрійні сполуки в цій системі представлені анортитом (вапняним польовим шпатом) CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> і геленітом 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>. Обидві ці сполуки плавляться без розкладання: перша при температурі  $1550\text{ °C}$  і друга при температурі  $1590\text{ °C}$ .

Існують дані про три поліморфні модифікації анортиту  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – триклінної, ромбічної та гексагональної (рис. 2.7), до того ж гексагональний анортит зберігає стабільність до  $300^\circ\text{C}$ , при якій він переходить у триклінний анортит, стабільний аж до температури плавлення ( $1550^\circ\text{C}$ ), а ромбічний анортит метастабілен при всіх температурах.

За іншими даними, стабільною є тільки триклінна форма анортиту, а ромбічна й гексагональна форми – метастабільні. Анортит широко поширений в природі переважно у вигляді безперервних твердих розчинів із альбітом  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , названих плагіоклазами та які належать до одних із головних породоутворювальних мінералів.

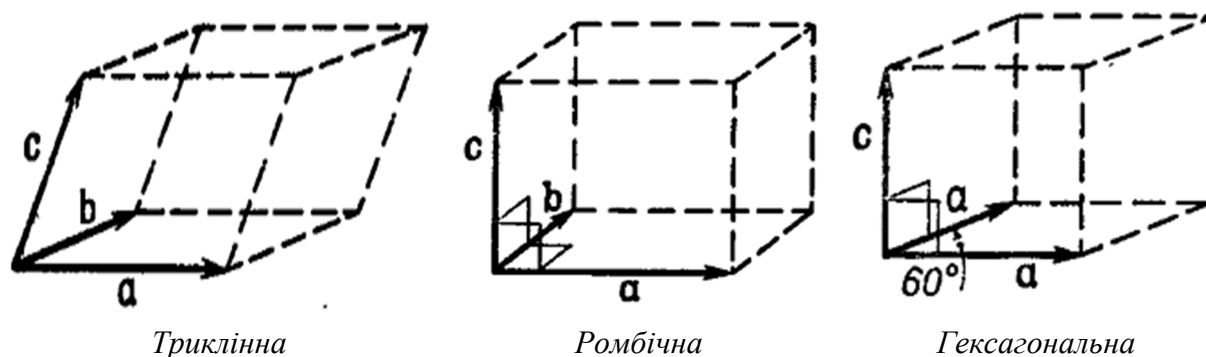


Рисунок 2.7 – Поліморфні модифікації анортиту

Геленіт  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  не має поліморфних різновидів. Цей мінерал зустрічається в природі зазвичай у вигляді необмежених твердих розчинів з окерманітом  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , званих мелілітами.

Варто зазначити, що в цій системі при високому тиску існують ще дві потрійні сполуки –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  (гросуляр) та піроксен складу  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , які при звичайному тиску не мають на діаграмі ділянок стабільного існування та на діаграмі (рис. 2.6) не представлені.

Система  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  відіграє важливу роль у технології отримання портландцементу, глиноземистого цементу, динасових, шамотних і високоглиноземистих вогнетривів, скла, тонкої кераміки, у вивченні процесів утворення та властивостей кислих й основних доменних шлаків тощо.

На рисунку 2.8 наведений трикутник складів цієї системи, на якому виділені ділянки, що відповідають застосуванню у техніці складам різних технічних продуктів.

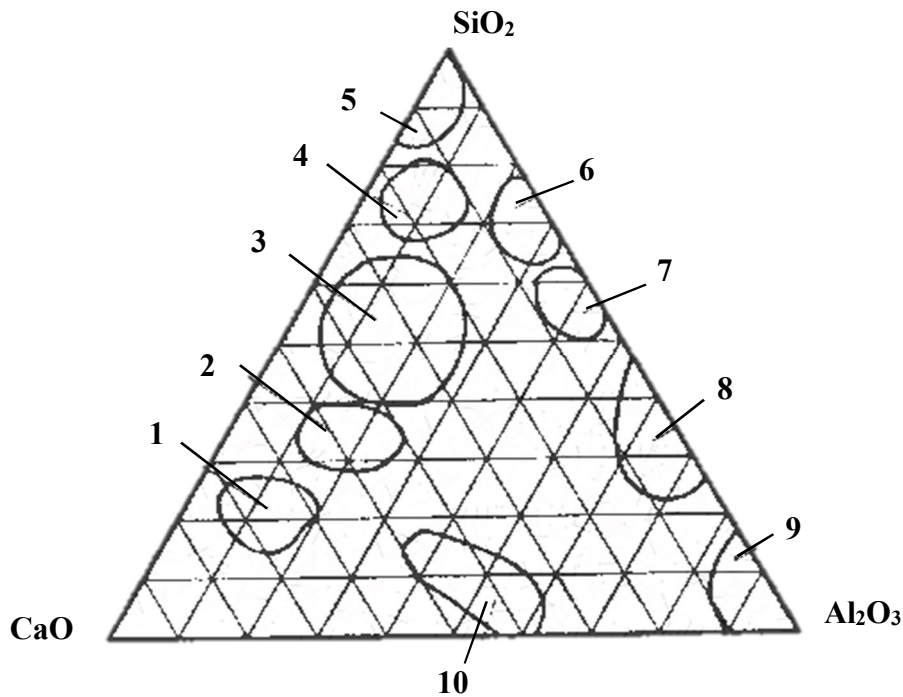
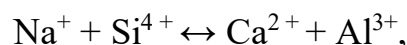


Рисунок 2.8 – Ділянки складів технічних продуктів у системі CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>:

- 1 – портландцемент; 2 – основні шлаки; 3 – кислі шлаки; 4 – скло;  
 5 – динасові вогнетриви; 6 – фарфор; 7 – шамотні вогнетриви;  
 8 – мулітові вогнетриви; 9 – корунд; 10 – глиноземистий цемент

Анортит відрізняється від кінцевих членів серії лужних польових шпатів декількома важливими особливостями. Незважаючи на близькість основної каркасної структури, розподіл Al<sup>3+</sup> і Si<sup>4+</sup> визначається присутністю в каркасі двовалентного Ca<sup>2+</sup> і, отже, відношенням Al<sup>3+</sup>: Si<sup>4+</sup>, рівним 1: 1, що обумовлює збереження балансу заряду. У наслідок цього анортит має набагато сильнішу тенденцію до впорядкованого розподілу Al<sup>3+</sup> і Si<sup>4+</sup>, ніж лужні польові шпати, і можна вважати, що чистий анортит, залишається повністю впорядкованим практично аж до точки плавлення.

*Упорядкування Al<sup>3+</sup> і Si<sup>4+</sup> в анортиті.* Атоми Al<sup>3+</sup> і Si<sup>4+</sup>, що чергуються, викликають необхідність подвоєння елементарної комірки по осі z порівняно з високим альбітом. Цей осередок триклінний. Таке впорядкування Al<sup>3+</sup> і Si<sup>4+</sup> називають анортитовою схемою впорядкування. Повністю упорядкована структура можлива лише в чистому анортиті, бо додавання альбітового компонента викликає парне заміщення:



що неминуче вносить деяке розупорядкування. При високих температурах це призводить до утворення розупорядкування твердого розчину з

триклінним кінцевим членом – високим альбітом. Поле цього розупорядкування твердого розчину в напрямку до анортиту виклинюється в зв'язку з подвоєнням осередку внаслідок значної тенденції до впорядкування за анортитовою схемою.

У плагіоклазі складу приблизно від An-70 до An-90 при охолодженні відбувається перехід від розупорядкованого твердого розчину високого альбіта до структури анортиту. Оскільки це супроводжується подвоєнням розміру осередку, є можливість утворення трансляційних варіантів анортитової структури. Межі між цими ділянками є антифазними доменами. Під електронним мікроскопом ці домени можна спостерігати на основі темнопільного зображення, використовуючи додаткові плями, що з'являються на картині електронної дифракції при подвоєванні елементарної комірки.

Вивчення таких доменів у збагачених кальцієм плагіоклазах, що утворилися в різних геологічних умовах, веде до припущення, що їхні розміри й морфологія залежать як від складу, так і від термічної історії. Отже, вони можуть бути потенційно корисні для визначення геологічних швидкостей охолодження. Залежність від складу виражається в тому, що температура переходу за анортитовою схемою впорядкування знижується з підвищенням вмісту альбіту. Ось чому збільшення вмісту альбіту неминуче знижує можливу ступінь упорядкування за  $Al^{3+}$  і  $Si^{4+}$  та дозволяє переходу від упорядкованого до розупорядкованого стану відбуватися при більш низькій температурі. Отже, при цій швидкості охолодження в збагачених кальцієм плагіоклазах будуть виникати більші домени, які зазнають перетворення при більш високих температурах, коли дифузія  $Al^{3+}$  і  $Si^{4+}$  прискорюється.

Форма антифазних доменів, мабуть, також залежить від швидкостей охолодження. Можна очікувати, що одні орієнтування кордонів будуть енергетично більш сприятливими, ніж інші, і тому в повільно охолодженому зразку повинна відбуватися міграція кордонів до площин низьких енергій.

Якісне визначення швидкостей охолодження за мікроструктурою антифазних доменів вимагає знання кінетичних параметрів утворення та подальшого зростання домену. На сьогодні немає ні цих даних, ні можливості оцінити роль різних факторів, які можуть впливати на ці процеси. Варто також зазначити, що не всі основні плагіоклази містять такі домени, ймовірно, тому, що вони кристалізувалися нижче

температури переходу. Існує також імовірність того, що домени можуть утворитися в різних умовах, що більш ускладнює інтерпретацію з позицій термічної історії.

*Домен* *впорядкованості*  $Ca^{2+}$ . У чистому анортиті вище температури  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  порівняно невеликий атом  $Ca^{2+}$  здатний «бвватися» в упорядкованому алюмосилікатному каркасі й в цьому сенсі залишатися неврегульованим. Нижче цієї температури каркас скручується та стискається навколо катіона, який згодом зміщується одним з двох можливих шляхів. Цю зміну можна розглядати як перехід від ближнього до дальнього порядку атомів кальцію.

Таке перетворення знижує трансляційну симетрію триклінної структури, і, отже, знову з'являється можливість утворення структури антифазних доменів. Її можна відрізнити від структури, що утворилася при упорядкуванні  $Al^{3+}$  і  $Si^{4+}$ , оскільки вона дає інші плями при електронній дифракції. На рисунку 2.9 зображена доменна структура в тому зерні, що й на рисунку 2.10, а; видно, що має місце як упорядкування Al і Si, так і позиційне впорядкування Ca.

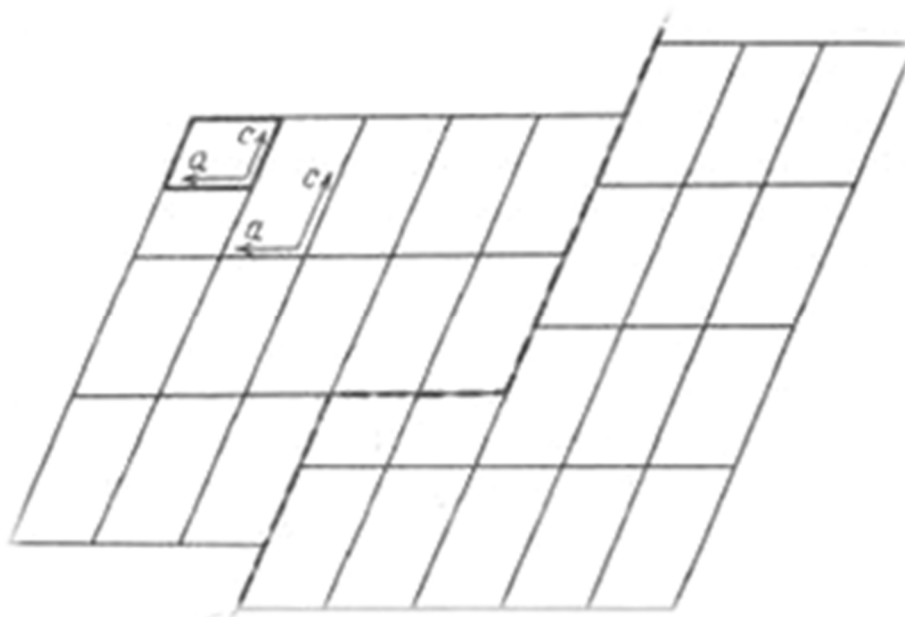


Рисунок 2.9 – Антифазна межа, яка утворюється при подвоєнні осі  $c$  в упорядкованій структурі анортиту (Елементарна комірка розупорядкованого стану виділена жирною лінією)

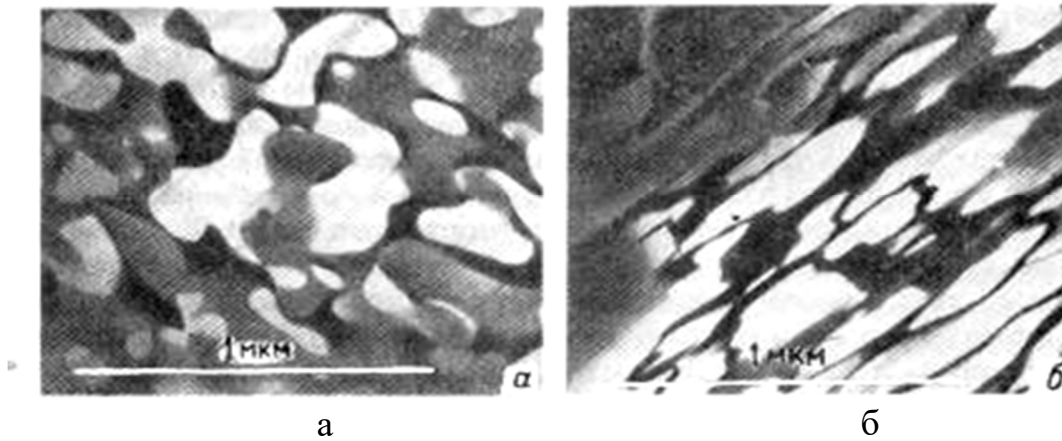


Рисунок 2.10 – Темпольна електронна мікроскопія:

*a* – антифазні домени, що утворюються внаслідок подвоєння осі *c* при впорядкуванні  $\text{Si}^{4+}$  та  $\text{Al}^{3+}$  в анортиті; *б* – теж, втрата симетрії при позиційному впорядкуванні атомів  $\text{Ca}^{2+}$  в анортиті

#### 2.4.3 Особливості кристалізації анортиту в стеклах системи $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Розмір цих доменів залежить від швидкості охолодження, але з додаванням альбітового компонента і, отже, збільшенням розупорядкування по  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Si}^{4+}$ , становище ускладнюється. Як і в разі багатьох інших питань мінералогії плагіоклазів, інтерпретація природи та походження цих доменів спірна.

Анортитові ситали з основною кристалічною фазою анортитом  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Кристалічна фаза анортиту здатна надавати ситалам високу жаростійкість, високі механічні й термічні властивості завдяки низькому ТКЛР.

Для забезпечення високої абразивної стійкості найдоцільніше синтезувати полуфритовані поливи на основі чотирьохкомпонентної системи  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , підбираючи межі вмісту сировинних компонентів у такий спосіб, щоб співвідношення оксидів  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  відповідало зоні кристалізації анортиту  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (твердість за Моосом – 6,0–6,5), анортит сприяє зменшенню вогневого усадження композитів.

Як відомо, швидкість гомогенного зародження кристалічної фази з розплаву регулюється ступенем подібності їхній структур. Нерівноважність кристалізації анортиту, як у стеклах, так і в розплавах

призводить до утворення метастабільних гексагональних фаз анортиту  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , а не термодинамічно стійкого триклінного анортиту.

Гексагональна модифікація перетворюється на стабільну модифікацію протягом декількох десятків хвилин при температурах, що коливаються від  $1\ 300\ ^\circ\text{C}$  до  $1\ 380\ ^\circ\text{C}$ . Ці перетворення вимагають суттєвих атомних переміщень і включає в себе перегрупування структурних груп та незначні зміщення іонів кальцію. При кристалізації скла гексагональна модифікація складу анортиту утворюється при температурі  $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ , а ромбічна – при  $950\ ^\circ\text{C}$ . Згідно з діаграмою стану, гексагональний анортит стійкий до температури  $300\ ^\circ\text{C}$ , вище якої як гексагональна, так і ромбічна форми анортиту метастабільні. Триклінний анортит стійкий в інтервалі температур від  $300\ ^\circ\text{C}$  до  $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ .

### Питання для самоконтролю

1. Проаналізувати місце склокристалічних матеріалів серед широкого класу неорганічних матеріалів.
2. Визначити перспективність застосування склокристалічних матеріалів на основі стекол системи  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .
3. Проаналізувати сучасний стан розробки магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів.
4. Навести відомі вітчизняні та закордонні кордієритові склокристалічні матеріали та їх сфери застосування.
5. Дослідити значення системи  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при створенні високоміцних матеріалів.
6. Проаналізувати діаграму стану системи  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .
7. Які кристалічні фази формуються в системі  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ?
8. Визначити особливості протікання процесів фазоутворення в системі  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .
9. Які твердофазні реакції обмінного типу спостерігаються у системі  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в технологічно значимому інтервалі температур?
10. Навести основні переваги склокристалічних матеріалів на основі системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  серед ситалів.
11. Навести різновиди природного сподумену.
12. Навести сфери застосування літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів.

Проаналізувати властивості вітчизняних і закордонних літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів.

Проаналізувати діаграму стану системи  $\text{LiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .

15. Визначити характеристики кристалічних фаз у потрійній системі  $\text{LiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .

16. Навести особливості кристалізації стекел у потрійній системі  $\text{LiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .

17. Навести властивості дисилікату літію.

18. Проаналізувати відомі види склокераміки на основі дисилікату літію та показники властивостей.

19. Провести порівняльну характеристику властивостей та режимів термічної обробки прозорих СКМ на основі дисилікату літію та шпінелі.

20. Дослідити діаграми стану системи  $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$ .

21. Встановити особливості кристалізації високоміцних літійсилікатних стекел.

22. Навести інваріантні точки в системі  $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$  та їхні температури.

23. Проаналізувати процес формування сітчастих скупчень дисилікату літію у склокерамічних матеріалах.

24. Навести основні сфери застосування анортитових ситалів.

25. Навести основні види анортитових ситалів та їхні властивості.

26. Дослідити діаграму стану системи  $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .

27. Особливості фазоутворення в системі  $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .

28. Навести поліморфні модифікації анортиту.

29. Дослідити особливості кристалізації анортиту в стеклах системи  $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .

### Тестові завдання

1. Навести відомі марки кордієритових ситалів:

а) Пірокерам 9606, АС-370;

б) Пірокерам 9608, АС-380.

2. Якою щільністю характеризуються кордієритові ситали:

а) 2,3–2,4 г/см<sup>3</sup>;

б) 2,5–2,6 г/см<sup>3</sup>;

в) 2,7–2,8 г/см<sup>3</sup>?



3. Навести формулу шпінелі:
- $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ;
  - $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ;
  - $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ .
4. Навести формулу енстатиту:
- $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
  - $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ;
  - $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ .
5. Навести формулу  $\alpha$ -кордієриту:
- $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ;
  - $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
  - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .
6. Навести формулу  $\mu$ -кордієриту:
- $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
  - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
  - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .
7. Навести формулу сапфірину:
- $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
  - $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
  - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .
8. При якій температурі гексагональний  $\alpha$ -кордієрит переходить у ромбічний  $\beta$ -кордієрит:
- 1 000 °C;
  - 1 200 °C;
  - 1 400 °C?
9. При якій температурі відбувається зворотний перехід  $\beta$ -кордієриту у високотемпературну  $\alpha$ -форму:
- 1 260 °C;
  - 1 360 °C;
  - 1 460 °C?
10. Які твердофазні реакції обмінного типу в системі  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  зворотні в технологічно значимому інтервалі температур:
- $\text{A}_3\text{S}_2 + 2\text{M}_2\text{S} = 3\text{A} + 4\text{MS}$ ,  $\text{M}_4\text{A}_4\text{S}_2 + 16\text{MS} = \text{M}_2\text{S} + \text{M}_4\text{A}_4\text{S}_{10}$ ;
  - $\text{MA} + 4\text{MS} = 2\text{MS}_2 + \text{M}_4\text{A}_4\text{S}_2$ ,  $\text{M}_4\text{A}_4\text{S}_2 + 16\text{MS} = \text{M}_2\text{S} + \text{M}_4\text{A}_4\text{S}_{10}$ ;
  - $\text{A}_3\text{S}_2 + 2\text{M}_2\text{S} = 3\text{A} + 4\text{MS}$ ,  $\text{MA} + 4\text{MS} = 2\text{MS}_2 + \text{M}_4\text{A}_4\text{S}_2$ ?

11. При якій температурі спостерігається повна мулітизація в системі MAS:

- а) 2 100°C;
- б) 1 950°C;
- в) 1 750 °C.

12. Навести відомі марки сподуменових ситалів:

- а) Пірокерам 9606, АС–370;
- б) Пірокерам 9608, АС–418.

13. Навести формулу сподумену:

- а)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
- б)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ;
- в)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

14. Навести формулу петаліту:

- а)  $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ;
- б)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ;
- в)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

15. Навести формулу евкриптиту:

- а)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ;
- б)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ;
- в)  $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

16. Кристалічна решітка  $\beta$ -сподумена може бути представлена похідною структури:

- а) анатазу;
- б) воластоніту;
- в) кітиту.

17. Структура  $\beta$ -евкриптиту є близькою до структур:

- а) високотемпературного кварцу;
- б) сподумену;
- в) рутилу.

18. Що таке кітит:

- а) гексагональна модифікація сподумену;
- б) тетрагональна модифікація кремнезему;
- в) кубічна модифікація шпінелі?

19. Яку назву отримали метастабільні тверді розчини  $\beta$ -евкриптиту та  $\beta$ -кварцу:

- а) кварц-О;
- б) кеатит;
- в) кварц-К?

20. Яку назву отримали метастабільні тверді розчини  $\beta$ -сподумен і кітит:

- а) кварц-К;
- б) кеатит;
- в) кітит?

21. Якою щільністю характеризуються сподуменові ситали:

- а) 2,3–2,4 г/см<sup>3</sup>;
- б) 2,5–2,6 г/см<sup>3</sup>;
- в) 2,7–2,8 г/см<sup>3</sup>?

Навести формулу дисилікату літію:

- а)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
- б)  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
- в)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ?

23. Якою щільністю характеризується дисилікат літію:

- а) 2654 кг/см<sup>3</sup>;
- б) 2554 кг/см<sup>3</sup>;
- в) 2454 кг/см<sup>3</sup>?

24. В інтервалі яких температур метасилікат літію переходить у дисилікат літію:

- а) 770–790 °С;
- б) 670–690 °С;
- в) 870–890 °С?

25. Навести формулу анортиту:

- а)  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
- б)  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ;
- в)  $2\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ?

26. Навести формулу геленіту:

- а)  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;
- б)  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ;
- в)  $2\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ?

27. При якій температурі при кристалізації скла утворюється гексагональна модифікація складу анортиту:

- а) 1350 °С;
- б) 1450 °С;
- в) 1550 °С?

### **3 РОЗРОБКА ВИСОКОМІЦНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ СПЕЦІАЛЬНОЇ ТЕХНІКИ ТА ОБЛАДНАННЯ**

Останніми роками спостерігається збільшення попиту на вітчизняні універсальні матеріали для індивідуального та локального захисту, які здатні витримувати високошвидкісну механічну дію та конкурувати з більш вартісними відомими зарубіжними аналогами.

Одержання та використання матеріалів нового типу дасть змогу підвищити обороноздатність країни, забезпечити надійну експлуатацію захисних елементів та значно знизити імпортозалежність, особливо в умовах надзвичайних та кризових ситуацій.

На сьогодні актуальним завданням є розробка наукових основ синтезу й технологічних засад промислового впровадження нових вітчизняних бронеситалів із високою ударостійкістю, що відповідають вимогам міжнародних стандартів, які забезпечать надійний захист військового та цивільного контингентів, особливо в умовах бойових дій, і надійну експлуатацію військового обладнання та техніки при ушкодженнях унаслідок вогнепальних та осколкових уражень.

Відповідний рівень ударостійкості бронеелементів буде досягнуто шляхом протікання регульованої тонкодисперсної кристалізації високоміцних кристалічних фаз у певному їхньому співвідношенні зі склофазою, що дозволить забезпечити високу ефективність захисту при високошвидкісних динамічних навантаженнях.

Виконання цього завдання дозволить підвищити конкурентну спроможність вітчизняних систем індивідуального та локального захисту та істотно знизити імпортозалежність у цій галузі.

#### **3.1 Розробка методологічного підходу при одержанні високоміцних склокристалічних матеріалів – елементів композиційного захисту спеціальної техніки**

Бронепанель повинна характеризуватися двома важливими властивостями, а саме: високою твердістю поверхневого шару, здатністю руйнувати гострий ніс серцевини кулі та необхідною в'язкістю, достатньою для поглинання енергії удару кулі без утворення тріщин і руйнування.

Швидкість проходження ударної хвилі в бронематеріалі залежить від його щільності й модуля пружності. Висока швидкість розповсюдження звукової хвилі важлива з двох причин:

- 1) енергія попадання швидко розсіюється по великій площі;
- 2) зростає ступінь руйнування самого снаряда.

Чим більша різниця у швидкості поширення звукової хвилі в матеріалі снаряда та в бронематеріалі, тим сильніше буде зруйнований снаряд. Для керамічних матеріалів поширення звукової хвилі зростає зі збільшенням модуля пружності.

Для склокерамічних матеріалів, однак найвищі показники мають склади на основі алюмосилікатів літію, які мають модуль пружності лише –94 ГПа. Це може бути пов'язано з наявністю у структурі склокерамічних матеріалів склофази, яка дає змогу знімати механічні мікронапруги, що виникають під дією термічних факторів, та заліковувати тріщини, які виникають при ударі. Наявність еластичної скломатриці, яка забезпечує релаксацію напруг та розсіювання енергії удару дозволяє використовувати його не тільки як руйнівний шар, але і як демпферний шар. Тому часто крихкі матеріали, такі як склокераміка, виявляють кращу захисну дію, ніж можна було б очікувати з простих розрахунків проходження ударної хвилі.

Досягнення високих значень міцності та в'язкості руйнування при одночасно низьких значеннях щільності та модуля пружності склокристалічних матеріалів як бронеелементів – засобів локального захисту, може бути забезпечене шляхом проєктування необхідного складу вихідних композицій та формування в процесі їх низькотемпературної термообробки нано- та мікроструктури, що містить, окрім високоміцних Саме в даному випадку скло автоматично «обирає» першими ті фази, які найлегше змочуються склом, і, як наслідок, найміцніше зв'язані зі склом. Загалом утворюється значна кількість дрібних кристалів, які частково зростаються один з одним.

Отже, склокомпозиційні матеріали ситалового типу завдяки вказаному поєднанню експлуатаційних характеристик можуть бути використані як складники бронестійких композицій типу «металевий сплав (енергоруйнівний шар) – кераміка – (енергоруйнівний шар) – ситал (енергоруйнівний та енергопоглинаючий шар) – полімер (енергопоглинаючий шар)». Структурна схема композиційного бронеелемента наведена на рисунку 3.1.

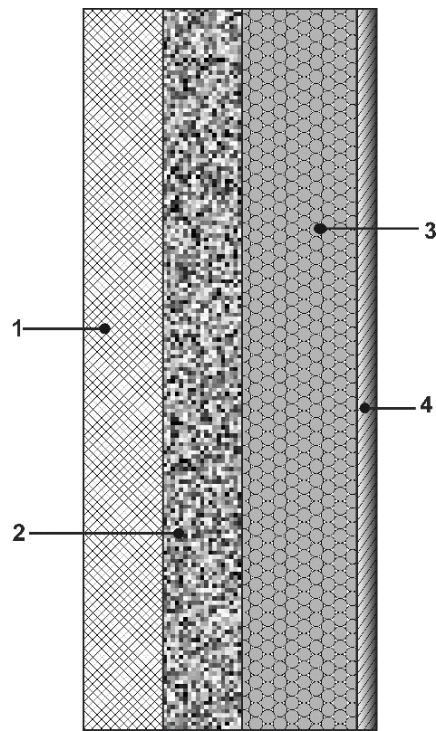


Рисунок 3.1 – Структурна схема композиційного броне елемента:

- 1 – металеві сплави; 2 – шар кераміки ( $Al_2O_3, SiC$ );
- 3 – шар склокристалічного матеріалу (сподуменові, кордієритові, анортитові ситали);
- 4 – шар полімеру (поліарамідні волокна, надвисокомолекулярний полімер)

Завдяки крихкому (табл. 3.1, 3.2) руйнуванню склокераміки на фрагменти до 1 мкм роль з утворенням радіальних тріщин дробильно-відхильного шару зростає. Основні механізми поглинання та дисипації енергії кулі пов'язані з утворенням значної кількості нових поверхонь і дрібнофрагментованих частинок склокераміки, розгоном фрагментованої маси, передачею теплової енергії.

Таблиця 3.1 – Властивості високоміцних кристалічних фаз

Показники	Назва сполуки			
	Мулїт	Сподумен	Кордієрит	Анортит
Формула сполуки	$Al_6Si_2O_{13}$	$LiAlSi_2O_6$	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	$CaAl_2Si_2O_8$
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>	6,2	0,9	2,6	6,1
Щільність, г/см <sup>3</sup>	3,00–3,10	3,10–3,20	2,55–2,75	2,72–2,75
Температура плавлення, °С	1 810	1 432	1 365	1 307
Твердість за Моосом	6,0	6,5–7,0	6,0–6,5	6,0–6,5
Діелектрична проникність, $\epsilon$	7,0	8,5–9,0	4,0–7,0	6,0–7,0
Тангенс кута діелектричних втрат, tg $\delta$	0,000 5– 0,001	0,015 0– 0,0200	–	0,000 2– 0,000 3

Таблиця 3.2 – Механічні властивості кристалічних фаз

Властивості	Кристалічна фаза	
	муліт	кордієрит
Міцність на стиск, $\sigma_{ст}$ , МПа	270	245
Модуль пружності, $E$ , ГПа	220	139
Коефіцієнт Пуассона, $\mu$	0,27	0,31
Твердість за Віккерсом, $HV$ , МПа	11,0	8,2
Показник тріщиностійкості, $K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	2,6	2,3

Експериментальне втілення цих положень дає змогу забезпечити необхідний ступінь бронезахисту (4–6 рівень за ДСТУ В 4104–2002, STANAG 4 569 рівень I–III) шляхом використання бронеситалу як частини композиційного бронеелемента. При цьому вага та вартість таких бронеелементів повинна бути значно нижчою за вартість повністю керамічних бронеелементів.

Головною ідеєю є досягнення високої механічної та термічної міцності склокристалічних матеріалів шляхом спрямованої каталізованої кристалізації аморфної фази певного хімічного складу для забезпечення щільноупакованої однорідної високоміцної структури ситалу з формуванням нано- та субмікронних кристалів в умовах низькотемпературної термічної обробки.

Одержання високоміцних полегшених ситалів із необхідними експлуатаційними показниками можливе завдяки забезпеченню протікання процесу метастабільної ліквідації з подальшою тонкодисперсною каталізованою кристалізацією та формуванням високоміцних вогнетривких сполук муліту.

Варто зазначити, що забезпечення високих механічних властивостей реалізується завдяки виникненню у структурі скломатеріалів вторинного розшарування, як етапу зародження кристалічних центрів. У цьому випадку формуються кристалічні фази, структура яких з погляду на ближній порядок є найбільш спорідненою зі структурою скла, що призведе до зниження енергетичних бар'єрів при зародженні кристалів, які легко можуть бути подолані при порівняно низьких температурах, при яких ведеться початкова кристалізація скла.

Утворення дрібних кристалів із розміром близько 0,1–1,0 мкм, які міцно сполучені між собою, а також наявність тонких прошарків скла між ними наблизить міцність СКМ до теоретичної, що поряд із попередженням розвитку тріщин по межах кристалів є запорукою високої міцності та стабільності фізико-механічних властивостей в умовах дії вражальних факторів.

Основні види захисних склокомпозиційних матеріалів:

– прозорі склокомпозиційні матеріали для захисту оптичних приладів наведення та спостереження спеціальної техніки та обладнання з високою світлопроникністю;

– високоміцні склокомпозиційні матеріали для захисту легкоброньованої техніки з високою ударною в'язкістю та в'язкістю руйнування.

Основні функціональні вимоги до бронеелементів включають високі вибухо-, одно- й багатоударну балістичну стійкість і прозорість у видимій та інфрачервоній діапазонах спектру, але ключовим аспектом у виборі складальних матеріалів є чітка відповідність вимогам за конструкцією та застосуванням.

Першим етапом отримання високоміцних полегшених склокристалічних матеріалів – елементів композиційного захисту техніки є

До захисних, зокрема прозорих матеріалів, сформульовані такі вимоги:

– щільність ( $\rho = 2,5\text{--}2,6 \text{ г/см}^3$ ) – визначає масові характеристики бронезахисту;

– твердість ( $HV = 9\text{--}12 \text{ ГПа}$ ) – визначає ефективність руйнування бронейної серцевини при взаємодії зі склокерамікою;

– абразивостійкість – забезпечення довговічності броні в умовах низькошвидкісного удару (наприклад, піщана буря, удар каміння);

– міцність на стиснення ( $\sigma_{cm} = 650\text{--}850 \text{ МПа}$ ) – впливає на живучість броні при обстрілі;

– ударна в'язкість ( $KCU = 5\text{--}6 \text{ кДж/м}^2$ ) та в'язкість руйнування ( $K_{1C} = 2,5\text{--}4,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) – визначає живучість броні при обстрілі та експлуатаційну живучість;

– модуль пружності ( $E > 100 \text{ ГПа}$ ) – визначає хвильову картину, швидкість поширення хвиль напружень у перешкоді;

– інтеркристалітний характер руйнування склокераміки – визначає можливість енергопоглинання.



Таблиця 3.3 – Значення критеріїв властивостей для високоміцних склокристалічних матеріалів за вітчизняними та закордонними стандартами

Властивості		Значення критеріїв	Стандарт
<i>Фізичні</i>			
щільність, г/см <sup>3</sup>		2,3–2,45	ГОСТ 9553–74
<i>Механічні</i>			
в'язкість руйнування, МПа·м <sup>1/2</sup>			ГОСТ 25.506–85
ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>		> 5,0	ГОСТ 11067–2013 (EN 1288–1:2000)
міцність на згин, МПа		400–800	ГОСТ 32281.1–2013
модуль Юнга, ГПа			ГОСТ 9900–2013
твердість	Кнуп <i>HK</i>	800–1 000	ГОСТ ISO 9385
	Віккерс <i>HV</i> , ГПа	7–11	
мікротвердість, МПа		7 000–8 500	ГОСТ 9450–76
зношуваність, г/см <sup>2</sup>		0,004–0,03	ГОСТ 27180–86
абразивостійкість за зменшенням видимості $T_d/T_i$ , %			ГОСТ 32565–2013
<i>Термічні</i>			
ТКЛР, $\alpha_{100-500} \cdot 10^7$ , град <sup>-1</sup>		< 80	ГОСТ 10978–2014
вогнестійкість		–RE80(h)	ГОСТ 33000–2014
<i>Електричні</i>			
діелектрична стала, 25 °С, $f = 10^{10}$ Гц		3,5–8,5	ГОСТ 27496.1–87
тангенс кута діелектричних втрат, 25 °С, $f = 10^{10}$ Гц		0,000 5–0,02	ГОСТ 27496.1–87
<i>Оптичні</i>			
світлопроникність (400–700 нм)		–0,8	ГОСТ 27902–88
<i>Біологічні</i>			
грибостійкість, бал		0–1	ГОСТ 9.053–75
<i>Бронестійкість</i>			
стійкість до дії вибуху, клас		ER2–ER4	ГОСТ 13541–2013
кулестійкість, клас		Бр3–Бр6	ГОСТ 32566–2013
рівень захисту композиційного бронееlementу, клас		II	STANAG 4569
вартість, у.о./кг		нижче 150	–

На протикульну та осколкову стійкість комбінованої, зокрема прозорої, броні позитивно впливають такі характеристики високоміцного ситалу:

– термічна стійкість ( $\alpha_{(20-320\text{ }^{\circ}\text{C})} \cdot 10^7 = 11-60 \text{ град}^{-1}$ ) та вогнестійкість (700–750 °С, 15 хв) – визначають здатність до дії відкритого полум'я;

– діелектрична стала ( $\epsilon = 5,6-8,3$ ,  $f = 10^{10} \text{ Гц}$ ), тангенс кута діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta = 0,02$ ,  $f = 10^{10} \text{ Гц}$ ) – визначає можливість використання склокераміки як матриці при одержанні радіопоглинальних матеріалів для маскуванню засобів озброєння та військової техніки від спостереження радіолокаційними засобами;

– оптична прозорість у широкому діапазоні хвиль – збереження відтворюваності зображення по відношенню до обладнання для обробки зображень і зв'язку;

– товщина панелі бронееlementу – полегшення складання автотранспорту та спеціальної техніки;

– співвідношення «високі експлуатаційні характеристики/вартість» – забезпечення конкурентної здатності матеріалу.

## 3.2 Вибір високоміцних стекол

### 3.2.1 Вибір критеріїв для синтезу

Поєднання вказаних властивостей склокристалічних матеріалів як прозорих бронееlementів може бути забезпечене шляхом проектування необхідного складу вихідних композицій стекол та формування в них у процесі низькотемпературної термообробки нано- та мікроструктури високоміцних прозорих кристалічних сполук шляхом:

**перебігу тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла** при двостадійному низькотемпературному та короткочасному режимі термічної обробки завдяки:

– проектуванню складів на основі літійсилікатних стекол у зоні метастабільної ліквідації та кристалізації дисилікату літію;

– забезпеченню утворення стехіометричних груп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  та  $[\text{AlO}_4]^{4-}$  для одержання склорозплаву з в'язкістю  $10^7-10^9 \text{ Па}\cdot\text{с}$  для кристалізації високоміцних кристалічних фаз  $\alpha$ -кордіериту, муліту,  $\beta$ -сподумену, дисилікату літію;

– використанню каталізаторів кристалізації  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  та фторидів;

## 2) формування одночасно високоміцної, пружної, оптично- та радіопрозорої структури матеріалу завдяки:

- високій швидкості проходження ударної хвилі в бронематеріалі ( $\approx 10,0$  км/с);
- визначеному складу й вмісту кристалічної (не більше 70 %) та склофази;
- розміру часток менше довжини хвилі у видимій частині спектра;
- відповідності показників заломлення кристалічної та склофази;
- малому оптичному розсіюванню та низькій атомній абсорбції у видимій частині спектра;
- використанню освітлювачів  $Sb_2O_3$  та  $CeO_2$ .

### 3.2.2 Вибір системи для одержання алюмосилікатних стекол

Основним фактором при одержанні склокристалічних матеріалів вказаного призначення є забезпечення тонкодисперсної об'ємної кристалізації з наявністю  $\beta$ -сподумену. Кристалізаційна здатність даних матеріалів визначається стехіометричним співвідношенням фазоутворюючих оксидів  $Li_2O$ ,  $Al_2O_3$  та  $SiO_2$ , а також вмістом і співвідношенням каталізаторів кристалізації.

#### *Літійалюмосилікатні стекла*

Для формування тонкокристалічної взаємозв'язаної структури стекол як каталізатори кристалізації використовують  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  та фториди. Для формування об'ємно закристалізованої структури за ліквіційним механізмом до складу вихідних стекол вводять  $P_2O_5$  та  $ZnO$ . Наявність  $P_2O_5$  у структурі модельних стекол дозволить зменшити деформацію та напруги, які виникають при поглинанні енергії удару. Введення  $CeO_2$  дасть змогу забезпечити протікання нуклеації в стеклах та утворення кристалічних фаз в інтервалі більш низьких температур.

Наявність  $Na_2O$  та  $K_2O$  в модельних стеклах дає змогу значно знизити температуру їхньої варки та термічної обробки, а також, поряд із вмістом  $B_2O_3$ , зменшити їхню щільність, що є важливою умовою одержання технологічних полегшених склокристалічних матеріалів. Введення до складу стекол  $CaO$ ,  $B_2O_3$  та меншою мірою  $MgO$  та  $ZnO$  дозволить значно підвищити їхню міцність на розтягування, стиснення, згин та мікротвердість.

Було обрано 10 складів літійалюмосилікатних стекол з маркуванням СП, які запропоновано для одержання склокристалічного матеріалу

для елементів індивідуального бронезахисту, та, для порівняння, склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію та  $\beta$ -сподумену – прототипу, що наведені у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Хімічний склад модельних стекол серії СП

Компоненти	Вміст компонентів стекол, мас. %									
	СП-1	СП-2	СП-3	СП-4	СП-5	СП-6	СП-7	СП-8	СП-9	СП-10
SiO <sub>2</sub>	65,8	64,0	37,3	40,25	60,0	60,0	55,0	60,0	60,0	60,0
Li <sub>2</sub> O	11,0	6,0	–	–	10,0	10,0	7,0	15,0	8,0	7,0
LiF*	–	–	5,20	5,65	–	–	–	–	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5	10,0	31,6	34,15	12,8	11,00	11,0	10,0	20,0	18,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	7,4	–	1,2	5,0	8,0	2,0	1,5	1,5
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	2,2	–	9,8	10,57	3,5	3,5	3,5	–	–	2,0
CaO + MgO + ZnO	0,5	–	8,7	9,39	6,5	7,5	9,5	7,0	5,0	4,0
CaF <sub>2</sub>	–	15	–	–	–	–	–	–	–	–
MnO <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	–	2,5	2,5	2,0
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	8,0	5,0	–	–	3,0	2,0	3,0	–	–	1,0
SnO <sub>2</sub>	–	–	–	–	1,0	–	–	–	–	1,0
CeO <sub>2</sub>								0,5	0,5	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,0	–	–	–	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0	3,0

#### *Літійсилікатні стекла*

Для встановлення зони існування вихідних матеріалів було обрано систему R<sub>2</sub>O–LiF–CaF<sub>2</sub>–RO–RO<sub>2</sub>–R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>. У ній було обмежено ділянку в таких концентраційних межах, мас. %: R<sub>2</sub>O  $\Sigma$ (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O) – 13,2–20,0; LiF – 0,0–3,5; RO  $\Sigma$ (MgO, ZnO) – 0,0–7,0; CaF<sub>2</sub> – 0,0–2,5; RO<sub>2</sub>  $\Sigma$ (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) – 0,0–11,0; R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\Sigma$ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 0,0–7,0; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,0–3,48; SiO<sub>2</sub> – 50,0–71,8, та синтезовано склади матеріалів серії починаючи зі та до СЛ-6. Крім того, до їхнього складу додатково вводили, у мас. %: MnO<sub>2</sub> – 0,0–4,0; CeO<sub>2</sub> – 0,0–0,5 та La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,0–5,0 (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Хімічний склад модельних стекол серії СЛ

Маркування	Хімічний склад матеріалів, мас. %									
	Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	$\Sigma$ (MgO, ZnO)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\Sigma$ (TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> )	$\Sigma$ (CeO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> )	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Sigma$ (LiF, CaF <sub>2</sub> )	$\Sigma$ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$\Sigma$ (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O)
СЛ-1	12,0	60,0	4,0	3,48	–	–	–	3,0	–	11,52
СЛ-2		50,0			5,0	–	–	5,0	5,0	
СЛ-3	11,0	71,8	0,5	2,0	8,0	–	–	–	4,5	2,2
СЛ-4	20,0	65,0	7,0	–	–	0,5	–	–	6,0	–
СЛ-5	13,0	60,0	–	2,0	11,0	–	5,0	2,0	5,0	2,0
СЛ-6	15,0		4,0	2,0	5,0	2,5	2,0	–	7,0	–

З метою синтезу оптично прозорого склокристалічного матеріалу як склоутворювальну систему було обрано  $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$  та обрано ділянку існування вихідних зразків, яка знаходилася в таких концентраційних межах, мас. %:  $R_2O \Sigma (K_2O, Li_2O) - 15,0-17,0$ ;  $RO \Sigma (CaO, SrO, MgO, ZnO) - 2,5-8,0$ ;  $ZrO_2 - 0,0-12,0$ ;  $CeO_2 - 0,0-0,5$ ;  $R_2O_3 \Sigma (Al_2O_3, B_2O_3) - 3,0-9,0$ ;  $Sb_2O_3 - 0,0-1,5$ ;  $P_2O_5 - 0,0-3,0$ ;  $SiO_2 - 60,0-67,0$ . У ній було синтезовано модельні стекла серії СЛ з маркуванням СЛ-7-СЛ-12 зі співвідношенням  $SiO_2 / Li_2O \approx 4,0$  (табл. 3.6).

Наявність  $K_2O$  в дослідних стеклах дозволяє значно знизити температуру їхньої варки та термічної обробки, а також, поряд із вмістом  $B_2O_3$ , зменшити їхню щільність, що є важливою умовою одержання технологічних полегшених склокристалічних матеріалів.

Таблиця 3.6 – Хімічний склад модельних стекел серії СЛ

Маркування	Хімічний склад матеріалів, мас. %							
	$Li_2O$	$SiO_2$	$\Sigma (ZrO_2, CeO_2)$	$P_2O_5$	$\Sigma (SrO, CaO, MgO, ZnO)$	$Sb_2O_3$	$\Sigma (Al_2O_3, B_2O_3)$	$\Sigma (Na_2O, K_2O)$
СЛ-7	15,0	60,0	6,20	2,0	6,1	0,1	8,0	2,10
СЛ-8		67,0	0,40	0,1	8,4			0,20
СЛ-9		65,0	10,10	1,5	2,6		2,10	
СЛ-10		60,0	11,10	2,0	3,2	6,0		
СЛ-11		61,5	10,50		4,1	4,0	2,20	
СЛ-12		60,0		4,0	1,5	5,0	1,20	

Роль каталізаторів кристалізації  $ZrO_2$  у структурі матеріалів полягає у прискоренні появи першої кристалічної фази, яка осаджується на їхніх зародках із формуванням тонкокристалічної структури. Унаслідок того, що каталізатори кристалізації, насамперед, залишаються в аморфній фазі, підвищується її коефіцієнт заломлення. Відповідність показників заломлення аморфної та кристалічної фази поряд із наявністю тонкодисперсних частинок дисилікату літію у структурі дасть змогу забезпечити світлопроникність, хімічну стабільність та високі міцнісні властивості матеріалу. Водночас, введення  $ZrO_2$  у кількості 10–12 мас. % дозволяє значно знизити ТКЛР розробленого матеріалу, зважаючи на високі значення цього показника для дисилікату літія.

Для формування тонкокристалічної взаємозв'язаної структури за ліквацийним механізмом до складу вихідних стекел було введено  $P_2O_5$ . Зростання кількості зародків кристалізації, сформованих на першій стадії термообробки, дозволяє знизити температуру та тривалість витримки

на другій стадії зі збереженням фазового складу й ступеня кристалічності ситалу. Наявність  $P_2O_5$  у структурі модельних стекел дозволить, за А. І. Бережним, зменшити деформацію та напруги, які виникають під час поглинання енергії удару. Введення  $CeO_2$  сприятиме протіканню нуклеації та утворенню кристалічних фаз в інтервалі більш низьких температур, а також забезпечить прозорість склокристалічних матеріалів.

Модифікувальні добавки  $ZnO$ ,  $SrO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  введені для зниження в'язкості склоутворювального розплаву при варці скла та регулювання термічних характеристик залишкової склофази й кристалічної фази.

У присутності оксиду стибію також відбувається зниження в'язкості розплаву й поліпшуються умови освітлення скломаси. Для ситалів зі ступенем кристалічності не менше 40 об. %, ураховуючи високу схильність оксиду стибію до склоутворення, структура залишкової склофази сформована за участю оксидів силіцію, 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 велику стабільність коефіцієнта розширення ситалів у широкому діапазоні температур.

Матеріали серії СЛ були отримані в однакових умовах при термічній обробці 1 200–1 550 °С в корундових тиглях із подальшим охолодженням на металевому листі (табл. 3.5–3.6).

#### *Магнійалюмосилікатні стекла*

Досягнення високої механічної та термічної міцності магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів доцільно реалізувати шляхом забезпечення тонкодисперсної об'ємної кристалізації вихідного скла з утворенням кристалічних фаз муліту та кордієриту шляхом спрямованої низькотемпературної кристалізації скла в умовах двостадійної термічної обробки. Для виконання вказаної завдання було обрано склади стекел у системі в MAS у зоні кристалізації муліту та кордієриту з конкретним вмістом фазоутворюючих компонентів та модифікуючих добавок (табл. 3.7).

Для встановлення ділянки існування вихідних матеріалів було обрано систему  $K_2O-RO-RO_2-P_2O_5-R_2O_3-SiO_2$ . У ній було обмежено область в таких 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 та  $SiO_2$  45,0–53,0 (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Хімічний склад модельних стекол серії КСК та температура їхнього синтезу

Маркування	Хімічний склад модельних стекол, мас. %					Температура синтезу, °C
	Фазоутворюючі компоненти			Каталізатори кристалізації	Модифікуючі добавки	
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>			
КСК-1	10	25	50	TiO <sub>2</sub> (2,5)	CaO, K <sub>2</sub> O, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (12,5)	1 550
КСК-2	8	20	52	TiO <sub>2</sub> (2,5)	CaO, K <sub>2</sub> O, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (17,5)	
КСК-3	12	30	51	TiO <sub>2</sub> (3,0)	CaO, K <sub>2</sub> O (4,0)	1 600
КСК-4	14	28	45	TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> (5,5)	CaO, K <sub>2</sub> O (7,5)	
КСК-5	9	27	53	TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , ZnO (6,0)	SrO, K <sub>2</sub> O (5,0)	
КСК-6	13	22	49	TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZrO <sub>2</sub> (12,0)	SrO (4,0)	1 550
КСК-7	11	29	50	TiO <sub>2</sub> , ZnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZrO <sub>2</sub> (10,0)	–	1 600
КСК-8	9	27	50	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> (7,5)	SrO, CaO, K <sub>2</sub> O (6,5)	
КСК-9	11	30	53	TiO <sub>2</sub> (2,0)	SrO (4,0)	
КСК-10	9	29	51	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (6,0)	SrO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5,0)	1 550

Забезпечення об'ємно закристалізованої структури вихідних стекол визначається введенням до складу традиційних для дослідної системи каталізаторів кристалізації TiO<sub>2</sub> та ZrO<sub>2</sub>. Введення до складу матеріалів P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> дасть змогу прискорити процеси кристалізації кордієритового скла, та, поряд з наявністю ZnO та CeO<sub>2</sub>, сприятиме формуванню тонкокристалічної взаємозв'язаної структури за ліквідаційним механізмом в інтервалі низьких температур. Водночас, наявність P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у структурі матеріалів дозволить зменшити деформацію матеріалу та термомеханічних напруг, які виникають при поглинанні енергії удару. Введення B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до складу скломатриці позначиться на підвищенні швидкості розповсюдження звукових хвиль у матеріалі та разом з наявністю CaO та SrO дозволить підвищити ударну в'язкість. Для зниження щільності та структурної в'язкості вихідних стекол до їхнього складу було введено B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та K<sub>2</sub>O.

#### *Кальційлюмосилікатні стекла*

Досягнення високої механічної міцності кальційлюмосилікатних склокристалічних матеріалів доцільно реалізовувати шляхом спрямованої низькотемпературної кристалізації скла за механізмом фазового розділення для отримання ситалізованої структури в умовах короткотривалої

термічної обробки з утворенням як основної кристалічної фази анортиту, який характеризується достатньо високими армувальними властивостями.

Введення  $B_2O_3$  до складу скломатриці позначиться на підвищенні швидкості розповсюдження звукових хвиль у матеріалі та, разом з наявністю  $MgO$ ,  $CaO$  і  $SrO$ , дасть змогу підвищити його ударну в'язкість. Це пояснюється тим, що введення у структуру стекол катіонів сильного поля ( $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$ ), призводить до утворення міцних зв'язків та зміцнення його структури. Крім того, збільшення кількості катіонов-склоутворювачів, таких як  $Al^{4+}$ , найефективніше збільшують міцність скла. Вважається, що введення оксиду цинку в силікатну систему викликає утворення додаткових донорно-акцепторних зв'язків, що формують тетраедри  $[ZnO_4]^{6-}$ , які, зі свого боку, ізоморфно вбудовуються в кремнекисневий каркас і стабілізують заряд. В алюмосилікатному розплаві алюміній знаходиться в тетраедричній координації за киснем, і входить у тривимірний каркас, якщо його локальний заряд компенсується одно- та двовалентними катіонами. Переважними при цьому є найбільш полімеризовані структурні одиниці: в побудові тривимірного каркаса насамперед будуть використовуватися катіони  $K^+$  та  $Ca^{2+}$  і лише потім  $Mg^{2+}$ .

Для розробки складів модельних стекол з урахуванням аналізу складів і властивостей відомих анортитових склокристалічних матеріалів на основі кальційалюмосилікатної системи було обґрунтовано вибір системи  $K_2O-CaO-ZrO_2-TiO_2-ZnO-SrO-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ , де  $RO = \sum(CaO+MgO+SrO+ZnO)$ ;  $RO_2 = \sum(TiO_2+ZrO_2)$  та, з огляду на вказані положення, обмежено в ній ділянку складів (табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Хімічний склад модельних стекол серії АСК та температура їхньої варки

Показники	Вміст компонентів скломатеріалів, мас. %				
	АСК-1	АСК-2	АСК-3	АСК-4	АСК-5
$SiO_2$	35,0	37,0	46,0	40,0	43,0
$Al_2O_3$	30,0	30,0	27,0	26,0	24,0
$\sum(CaO+MgO+SrO)$	21,0	23,0	17,0	25,0	23,0
$K_2O$	2,5	–	4,0	–	–
$P_2O_5$	1,0	3,0	1,0	1,0	1,0
$B_2O_3$	1,0	1,0	1,0	5,0	3,0
$ZnO$	2,5	1,0	–	–	1,0
$\sum(TiO_2+ZrO_2)$	7,0	10,0	12,0	7,0	8,0
Температура варки, °C	1 650		1 600		1 550



### 3.3 Встановлення комплексу критеріїв-вимог до скломатриці – основи захисних склокристалічних матеріалів

Вибір критеріїв, за допомогою яких можна прогнозувати отримання одержання захисних склокристалічних матеріалів є важливим етапом дослідження вихідної скломатриці, яка забезпечить необхідні експлуатаційні властивості.

#### 3.3.1 Встановлення показників структурної міцності стекол

На першому етапі проектування склокристалічних матеріалів з заданою структурою та властивостями необхідним є встановлення можливості їх одержання на основі дослідних стекол. Зважаючи на те, що кальційсилікофосфатні стекла схильні до кристалізації вже в процесі охолодження, оцінка здатності до кристалізації дослідних стекол проведена з використанням коефіцієнта прозорості ( $K_{np}$ ) та коефіцієнта кристалічності ( $K_{кр}$ ).

Професор Г. В. Лісачук зі співавторами запропонував  $K_{кр}$  на базі теоретичних уявлень про структуру склорозплавів: наявність у них вільно розміщених полімеризованих силіційкисневих аніонів та сиботаксичних груп відповідають структурі силікатів, боросилікатів та алюмосилікатів.

Показник  $K_{кр}$  дає змогу судити про кристалізаційну здатність скла певного складу й характеризує вплив його компонентів на ступінь деформації зв'язку у кремнекисневій сітці.

Відомо, що для отримання склокристалічних матеріалів необхідно, щоб структурні коефіцієнти модельних стекол мали такі значення:  $K_{кр} \geq 3,5$ ,  $K_{np} \geq 2,1$ . Значення  $K_{кр} > 3,5$  свідчить про те, що сумарний вміст оксидів модифікаторів у складі розплаву є достатнім для утворення структурно сформованих сиботаксичних груп, які є зародками кристалічної фази,  $K_{np} > 2,1$  вказує на сприятливі умови нуклеації при охолодженні та росту кристалів при термічній обробці.

З огляду на наведене вище обрані критерії синтезу до вихідної скломатриці як основи для одержання захисних склокристалічних матеріалів:

- коефіцієнт кристалічності  $K_{кр} \geq 3,5$ ;
- коефіцієнт прозорості  $K_{np} \geq 2,1$ .

Визначення розрахункових значень обраних критеріїв (табл. 3.9) дозволить обмежити ділянку складів модельних стекол серії СП для одержання захисних склокристалічних матеріалів. За результатами розрахунків можна зробити висновок, що для обраних складів стекол значення структурних критеріїв відповідають наступним межам:  $K_{кр} = 2,40-16,95$  та  $K_{np} = 1,92-2,68$ , що свідчать про можливість одержання склокристалічних матеріалів та покриттів на їхній основі.

Таблиця 3.9 – Розрахункові значення критеріїв для стекол серії СП

Маркування	Критерії				
	$f_{Si}$	$\Psi_e$	$\Psi_{Al}$	$K_{кр}$	$K_{np}$
Модельні стекла серії СП					
СП-1	0,29	–	5,10	16,88	2,66
СП-2	0,35	–	2,67	16,95	2,32
СП-3	0,22	0,03	0,51	2,40	1,92
СП-4	0,25	–	0,51	3,70	2,00
СП-5	0,28	27,69	4,23	9,84	2,68
СП-6	0,27	6,94	4,96	6,67	2,62
СП-7	0,26	3,68	4,09	4,48	2,44
СП-8	0,27	14,40	4,07	7,08	2,64
СП-9	0,28	11,14	2,38	6,57	2,42
СП-10	0,32	6,00	0,72	23,5	2,15

Значення  $\Psi_e$  та  $\Psi_{Al}$  стекол, які перевищують 1 і вказують на структурну міцність модельних стекол. Для складів СП-3 та СП-4 значення  $\Psi_{Al}$  та  $\Psi_e$  менше одиниці, що вказує на знаходження оксиду алюмінію в чотирикоординатному, а оксиду бору у трикоординатному стані, що знижує структурну міцність стекол.

Усі дослідні стекла характеризуються значеннями показника  $f_{Si} < 0,36$  та мають високу структурну міцність, що є важливим фактором в одержанні захисних склокристалічних матеріалів.

При прогнозуванні структури дослідних стекол було розраховано коефіцієнт  $\Psi_{Al/B}$ , числові значення якого для всіх складів є більшими за одиницю, що вказує на переважну наявність тетраedrів  $[BO_4]^{4-}$  та  $[AlO_4]^{4-}$  у структурі стекол.

Розрахункові значення швидкості звукової хвилі для дослідних стекол серії СП зростають із підвищенням їхньої питомої енергії атомізації (табл. 3.10). Для дослідних стекол високі показники швидкості звукової хвилі пов'язані зі значним вмістом оксидів бору, алюмінію, силіцію,

цирконію та літію у їхньому складі. Після термічної обробки вказаних стекол значення цього показника буде істотно зростати через наявність високопружної фази дисилікату літію.

Таблиця 3.10 – Розрахункові значення критеріїв для стекол серії СЛ

Маркування	Критерії			
	$f_{Si}$	$\Psi_{B/Al}$	$K_{np}$	$K_{кр}$
Модельні стекла серії СЛ				
СЛ-1	0,34	11,45	2,71	13,22
СЛ-2	0,27	4,58	2,99	5,38
СЛ-3	0,38	–	2,37	41,02
СЛ-4	0,34	–	2,63	15,84
СЛ-5	0,34	–	2,60	17,75
СЛ-6	0,33	2,82	2,52	10,45
СЛ-7	0,32	2,35	2,49	8,56
СЛ-8	0,35	2,57	2,38	9,02
СЛ-9	0,35	–	2,60	38,28
СЛ-10	0,32	1,98	2,51	13,01
СЛ-11	0,34	5,08	2,60	16,71
СЛ-12	0,33	4,81	2,60	15,98

Розрахункові значення структурних коефіцієнтів  $\Psi_B > 1$  та  $\Psi_{Al} > 1$  усіх модельних стекол серії КСК свідчить про переважну наявність тетраедрів  $[BO_4]^{4-}$  та  $[AlO_4]^{4-}$  у їхній структурі, що разом зі значеннями  $f_{Si}$  у межах 0,257–0,300 є передумовою високої міцності їхньої структури (табл. 3.11).

Таблиця 3.11 – Розрахункові значення критеріїв для стекол серії КСК

Маркування	Критерії				
	$f_{Si}$	$\Psi_B$	$\Psi_{Al}$	$K_{np}$	$K_{кр}$
Модельні стекла серії КСК					
КСК-1	0,275	1,40	1,41	2,06	6,67
КСК-2	0,292	2,43	1,87	2,12	6,13
КСК-3	0,282	–	1,20	2,09	10,85
КСК-4	0,257	–	1,69	2,46	8,24
КСК-5	0,300	–	1,15	2,09	9,21
КСК-6	0,275	–	1,67	2,30	14,96
КСК-7	0,275	–	1,05	2,10	9,90
КСК-8	0,287	–	1,26	2,13	9,34
КСК-9	0,293	–	1,06	2,05	11,66
КСК-10	0,279	1,12	0,89	2,02	8,84

Крім цього, значення їхньої кристалізаційної здатності  $K_{кр} = 6,13-14,96$  вказує на можливість одержання на їхній основі склокристалічних матеріалів із високим ступенем механічної міцності.

Найвищими значеннями показнику  $f_{Si}$  серед стекол серії АСК характеризується скло АСК–5, що вказує на його структурну міцність, та є важливим фактором при одержанні захисних склокристалічних матеріалів на його основі (табл. 3.12).

Таблиця 3.12 – Розрахункові значення критеріїв для стекол серії АСК

Маркування	Критерії				
	$f_{Si}$	$\Psi_B$	$\Psi_{Al}$	$K_{np}$	$K_{кр}$
Модельні стекла серії АСК					
АСК–1	0,22	–	0,87	2,30	9,5
АСК–2	0,23	–	0,85	2,20	14,5
АСК–3	0,27	–	0,72	2,20	17,0
АСК–4	0,24	0,60	0,96	2,10	7,7
АСК–5	0,26	1,23	1,11	2,20	9,5

Для скла АСК–5 зі співвідношенням  $\Psi_{B/Al} > 1$  весь алюміній збалансований лужними катіонами, які є зв'язаними з ним у каркасній структурі. Однак залишається надлишок двовалентних катіонів, які можуть виконувати роль модифікаторів каркасу та розділяють безперервну польовошпатову структуру на окремі блоки.

При термічній обробці такі ділянки неупорядкованої структури близькі за складом до польовошпатової стехіометрії здатні перебудовуватися та переходити в кристалічний стан. При цьому магній практично не бере участь у побудові каркасної структури й концентрується у висококатіонній мікрофазі.

### 3.3.2 Визначення швидкості розповсюдження хвиль в алюмосилікатних стеклах

Процес ударної взаємодії ударників із перешкодою розділяється на найкоротшу початкову ударно-хвильову стадію та подальшу достатньо тривалу стадію динамічного деформування та (або) проникнення ударника в перешкоду без виражених ударно-хвильових процесів. Ударно-хвильова стадія взаємодії характеризується наявністю інтенсивних ударних хвиль та хвиль розрідження як у перешкоді, так і в ударнику. Результати

розрахунків вказують, що при дії на перешкоду сталевих куль, що мають  $\sigma_{md} = 0,5\text{--}1,5$  ГПа у швидкісному діапазоні  $v_{num} = 500\text{--}1\ 000$  м/с, контактний тиск  $P_k$  за величиною не перевищує 4,5 ГПа. Порівняння виникаючого контактного тиску з твердістю склокристалічних матеріалів (ситалів)  $H_k$  показує, що  $P_k$  значно нижче наведених значень твердості за Віккерсом  $HV$ , які змінюються у ситалах у межах 7–10 ГПа.

Тому ударостійкий матеріал, зокрема бронеелемент, повинен характеризуватися двома важливими властивостями, а саме: високою твердістю поверхневого шару – здатністю руйнувати гострий ніс серцевини кулі, та необхідною в'язкістю, достатньою для поглинання енергії удару кулі без утворення тріщин і руйнування.

Швидкість проходження ударної хвилі в матеріалі залежить від його щільності й модуля пружності. Висока швидкість розповсюдження звукової хвилі важлива з двох причин: перша це впорівняно швидке розсіювання енергії від взаємодії кулі та ЗІБ та друга – зростання ступеня руйнування самого снаряда. Чим більша різниця в швидкості поширення звукової хвилі в матеріалі ударника й у перешкоді, тим сильніше буде зруйнований ударник. Відомо, що для керамічних матеріалів поширення звукової хвилі зростає зі збільшенням модуля пружності.

Однак для ситалів найвищі показники поширення звукової хвилі мають склади на основі літійалюмосилікатних стекол, для яких модуль пружності становить лише 74–94 ГПа. Це може бути пов'язано з наявністю у структурі склокерамічних матеріалів склофази, яка дозволяє знімати механічні мікронапруги, що виникають під дією термічних факторів, та заліковувати тріщини, які виникають при ударі.

Наявність еластичної скломатриці, яка забезпечує релаксацію напруг та розсіювання енергії удару, дозволяє використовувати цей матеріал не тільки як руйнуючий, але і як демпферний шар. Тому часто крихкі матеріали, такі як ситали, виявляють кращу захисну дію, аніж можна було б очікувати з простих розрахунків проходження ударної хвилі.

Зважаючи на винятково важливу роль склофази у забезпеченні ударостійкості матеріалів на основі ситалів необхідним є встановлення швидкості розповсюдження звукових хвиль у вихідних стеклах.

Для ситалів, які містять більше 50 об. % кристалічної фази, швидкість розповсюдження звукових хвиль буде визначатися як адитивна властивість, що враховує показник  $v_t$  для склофази та кристалічної фази.

Відомо, що швидкість розповсюдження поздовжніх хвиль у мінералах змінюється від 2 км/с до 18 км/с, а поперечних – від 1,1 км/с до 10 км/с.

Низькі швидкості характерні для самородних металів, високі – для алюмо-силікатних і оксидних мінералів, які не містять залізо (корунд, шпінель, алмаз).

Високопружний мінерал основного складу піроксен також характеризується максимальними значеннями  $v_t$ . Авторами встановлено, що сподумен в умовах тиску до 2,0 ГПа може мати швидкості поздовжніх хвиль більше 11,96 км/с, а поперечних – 6,98 км/с і характеризуватися пружною анізотропією.

Важливим фактором забезпечення високої ударостійкості ситалів як бронеелементів є досягнення у їхньому складі значного вмісту та виду склофази та кристалічної фази в умовах спрямованої кристалізації. Встановлення залежності ударостійкості склокристалічних матеріалів від фазового складу, який визначає швидкість розповсюдження хвиль в матеріалах, є актуальною задачею при розробці матеріалів для виготовлення бронеелементів.

Швидкість розповсюдження звукових хвиль в модельних стеклах з урахуванням питомої енергії атомізації ( $E_{oi}$ ) оксидів розраховується за декількома методиками, зокрема за методикою, наведеною Е. Мамировим (табл. 3.13).

Таблиця 3.13 – Значення показників молекулярної маси та питомої енергії атомізації

Оксиди	Значення показників	
	$M$ , кг/моль	$E_{oi}$ , МДж/кмоль
$Li_2O$	29,88	1168,2
$Na_2O$	61,98	977,2
$K_2O$	94,20	791,3
$MgO$	40,31	1001,1
$CaO$	56,08	1062,2
$ZnO$	81,37	728,1
$B_2O_3$	59,92	3144,2
$Al_2O_3$	101,96	3073,2
$SiO_2$	60,08	1715,0
$TiO_2$	79,90	1260,0
$ZrO_2$	123,22	1382,0
$P_2O_5$	141,95	14,0
$CeO_2$	172,12	1,46

За прийнятою системою розрахунків енергії хімічних зв'язків у склоподібних речовинах встановлено, що швидкість розповсюдження звукової хвилі в багатокомпонентних силікатних стеклах пропорційна їхній питомій енергії атомізації.

Для залежності швидкості розповсюдження поперечних звукових хвиль ( $v_t$ ), а також характеристичної температури Дебая від молекулярної маси ( $M$ ) і енергії хімічних зв'язків – енергій атомізації ( $E_{oi}$ ) для низки простих сполук, зокрема для склоподібного кремнезема, справедливе співвідношення:

$$2v_t^2 M = E. \quad (3.1)$$

Для багатокомпонентних стекел значення  $E$  визначається з виразу:

$$E = k \sum E_{oi} m_{oi}, \quad (3.2)$$

де  $E_{oi}$  – енергія атомізації  $i$ -го оксиду;

$m_{oi}$  – вміст  $i$ -го оксиду у склі, мол. %;

$k$  – емпіричний коефіцієнт, який враховує взаємозв'язок оксидів у багатокомпонентних стеклах.

Для силікатних стекел прийнято  $k = 1,02$ , як і для кристалічних силікатів і алюмосилікатів. За даними хімічних аналізів величина  $M$  багатокомпонентних стекел розраховувалась за формулою:

$$M = \sum M_{oi} m_{oi}, \quad (3.3)$$

де  $M_{oi}$  – молекулярна маса  $i$ -го оксиду.

Зі співвідношення (3.1) випливає, що  $2v_t^2 = E/M = E_m$ , тобто питома енергія атомізації пропорційна квадрату швидкості розповсюдження поздовжніх звукових хвиль. Так, стекла, які містять оксиди літію, берилію, бору й алюмінію з найвищими  $E_m = 30,08\text{--}33,03$  МДж/кг, характеризуються значеннями  $v_t = 3\,420\text{--}3\,793$  м/с. Навпаки, стекла, які містять оксиди цезію та свинцю зі значеннями  $E_m = 17,45\text{--}19,17$  МДж/кг, характеризуються найменшими величинами  $v_t = 2\,200\text{--}2\,450$  м/с (табл. 3.14).

Таблиця 3.14 – Значення показників питомої енергії атомізації та швидкості звукової хвилі для стекол

Показники	Дослідні стекла											
	<i>Серія СП</i>											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
$E_m$ , МДж/моль	28	25	28	17	28	29	28	27	30			
$v$ , $10^3$ м/с	5,3	5,0	5,3	4,1	5,3	5,4	5,3	5,2	5,5			
<i>Серія СЛ</i>												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$E_m$ , МДж/моль	25	26	28	24	26	28	29	31	27	21	28	28
$v$ , $10^3$ м/с	4,9	5,1	5,3	4,9	5,1	5,3	5,4	5,6	5,2	4,6	5,3	5,3
<i>Серія КСК</i>												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
$E_m$ , МДж/моль	26	29	22	22	27	26	27	27	28	22		
$v$ , $10^3$ м/с	5,4	5,3	4,7	4,7	5,2	5,1	5,2	5,2	5,3	4,7		
<i>Серія АСК</i>												
	1	2	3	4	5							
$E_m$ , МДж/моль	29	28	22	26	28							
$v$ , $10^3$ м/с	5,4	5,3	4,7	5,4	5,3							

Дослідні стекла серій СП, СЛ, КСК та АСК характеризуються показником швидкості звукової хвилі  $(4,1-5,6) \cdot 10^3$  м/с (табл. 3.14). Найвищим показником характеризується скло СЛ–8, яке містить у своєму складі оксиди силіцію, бору та алюмінію у значній кількості.

Забезпечення вказаних показників дозволяє вважати усі модельні стекла перспективними при розробці ударостійких елементів бронезахисту.

### 3.4 Склоутворення в стеклах

Для виготовлення шихти використовували природну мінеральну сировину (пісок Новоселівський, глинозем, циркон, крейду, калієвий польовий шпат), оксиди маркування ХЧ ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $SeO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $MgO$ ) та інші хімічні сполуки (борну кислоту, поташ, вуглекислий стронцій, вуглекислий літій, амоній фосфорнокислий двоаміщений, фторид кальцію).

Стекля серії СП були зварені в однакових умовах при температурах  $1\ 400-1\ 600$  °С у корундових тиглях із подальшим охолодженням на металевому листі. За характером наявності кристалічної фази модельні стекла після варки поділяються на знепрозорені та прозорі (рис. 3.2).



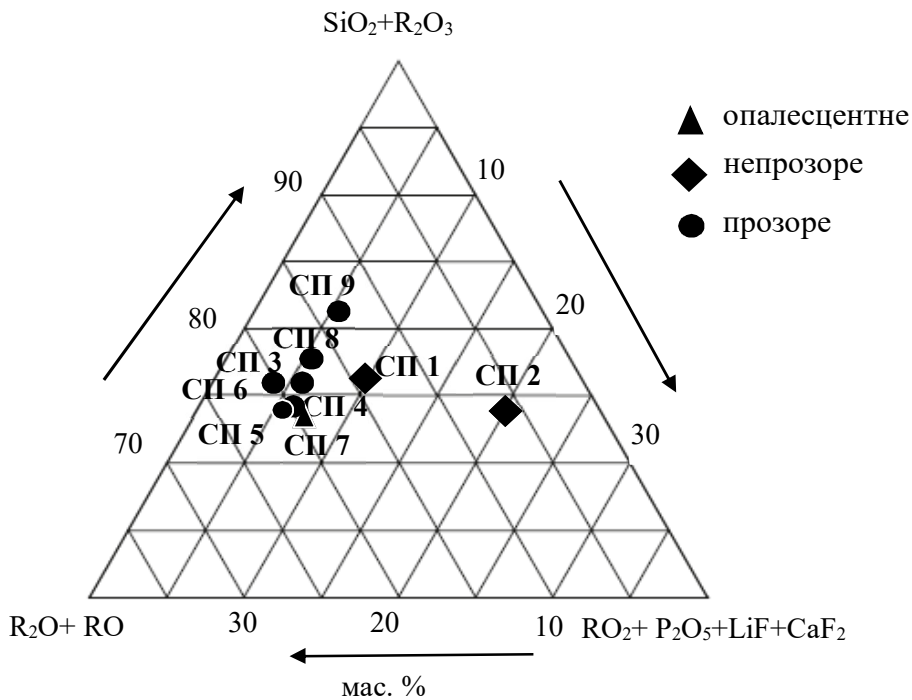


Рисунок 3.2 – Склоутворення в системі  $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-LiF-CaF_2-P_2O_5-SiO_2$

Всі модельні стекла серії СЛ були зварені в однакових умовах при температурах 1 200–1 550 °С у корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. Після варки модельні стекла серії є прозорими, виключення складає СЛ 3, яке є знепрозореним (рис. 3.3, 3.4).

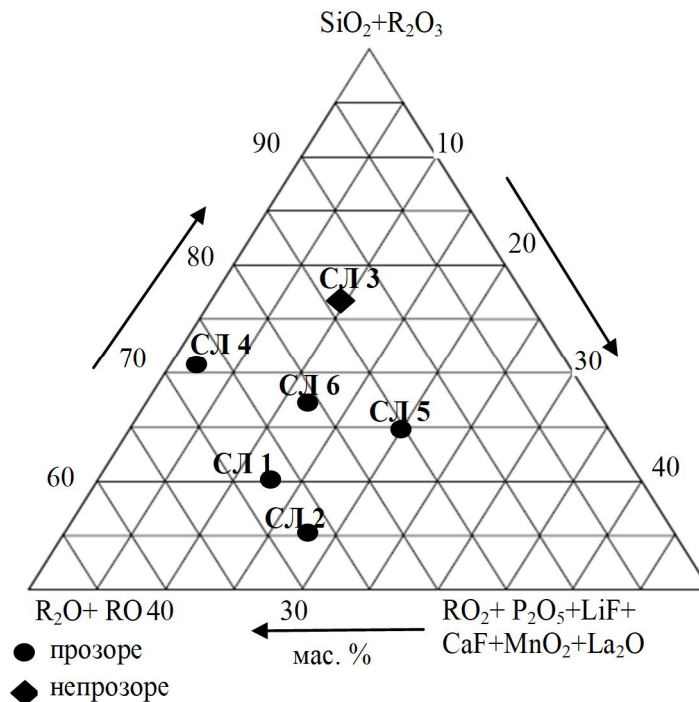


Рисунок 3.3 – Псевдопотрійна система  $\Sigma R_2O, RO - \Sigma SiO_2, R_2O_3 - \Sigma P_2O_5, LiF, CaF, MnO_2, La_2O_3$

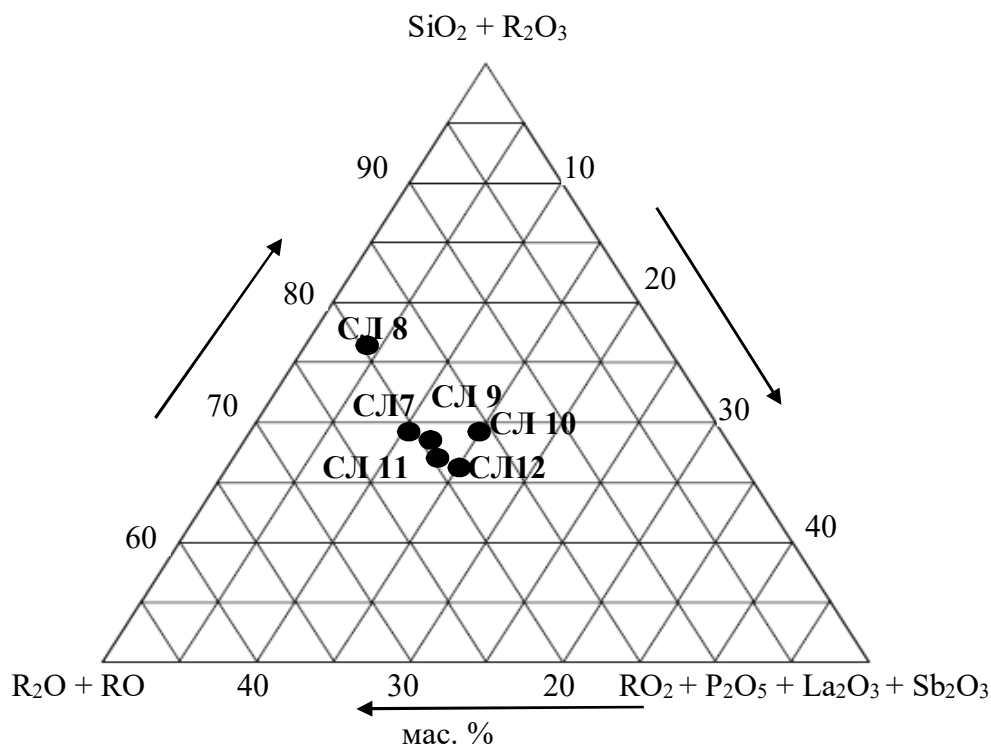


Рисунок 3.4 – Псевдопотрійна система  
 $\Sigma R_2O, RO - \Sigma SiO_2, R_2O_3 - \Sigma RO_2, P_2O_5, La_2O_3, Sb_2O_3$

Матеріали серії КСК були синтезовані в однакових умовах при температурах 1 550–1 600 °С у корундових тиглях в електричній печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену з поступовим охолодженням у печі впродовж 12 годин. Характеристика матеріалів після варки наведена на рисунку 3.5.

За даними рентгенофазового та петрографічного методів аналізу структура стекол КСК–1, КСК–2, КСК–4, КСК–5, КСК–6 після варки є аморфною та КСК–3, КСК–7, КСК–9, КСК–8, КСК–10 мікрогетерогенною, матеріал КСК–9 є повністю знепрозореним (рис. 3.5), у матеріалах КСК–7, КСК–8 та КСК–10 є тонкі призми кристалів муліту, які сполучені у сноповидні агрегати.

В обраній системі синтезовано склади стекол серії АСК в однакових умовах при 1 550–1 600 °С у корундових тиглях в електричній печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену з поступовим охолодженням упродовж 12 годин. Структура стекол після варки є аморфною (АСК–1, АСК–2, АСК–4, АСК–5) та знепрозороною (АСК–3) (рис. 3.6.).

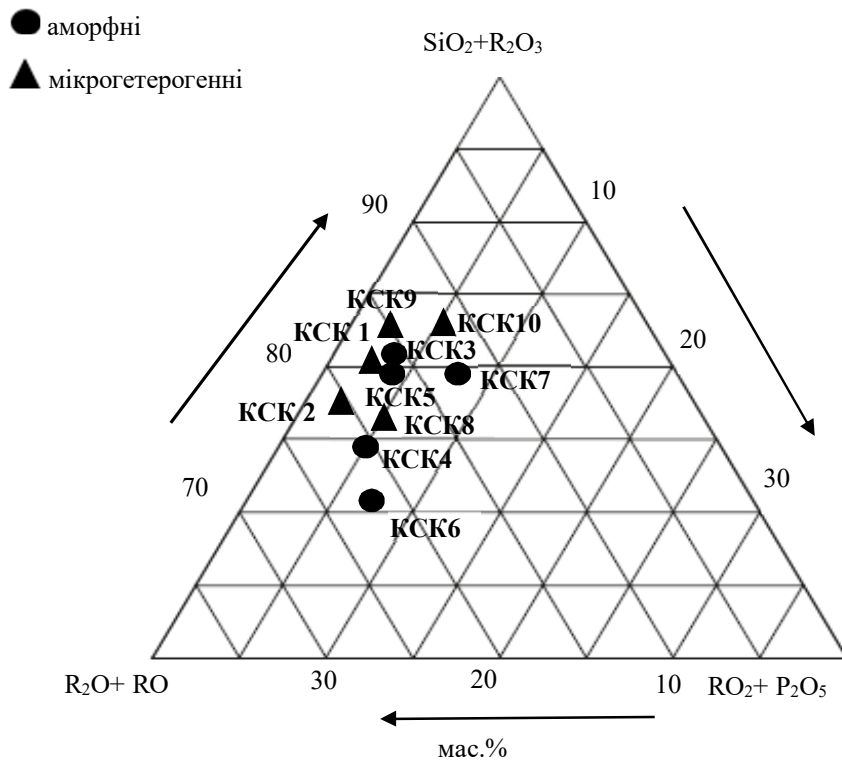


Рисунок 3.5 – Псевдопотрійна система  
(SiO<sub>2</sub>+R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – (R<sub>2</sub>O+ RO) – (RO<sub>2</sub>+ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

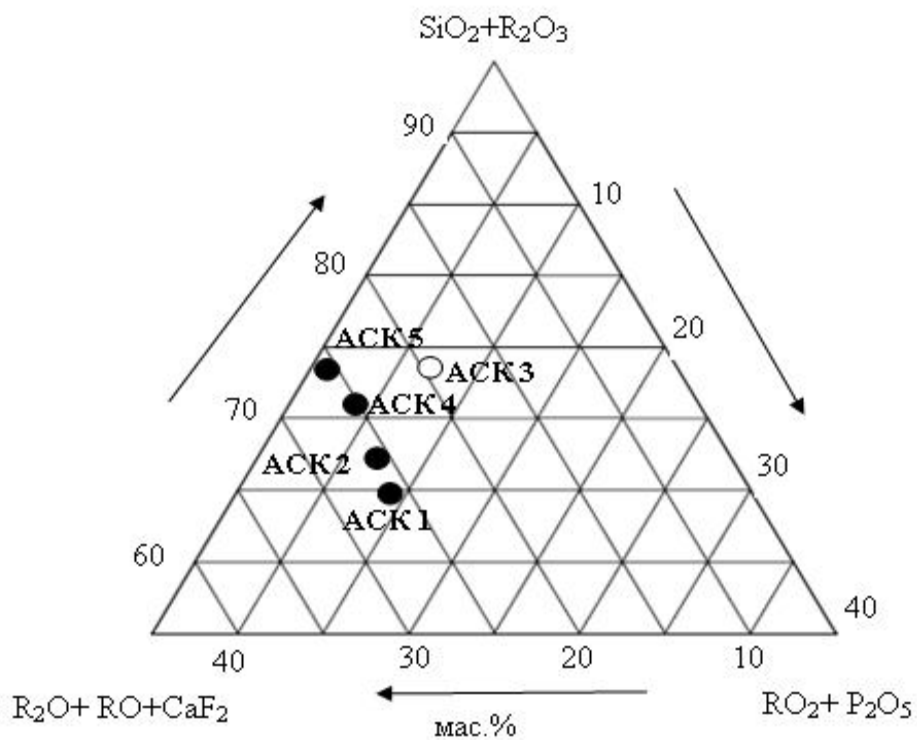


Рисунок 3.6 – Псевдопотрійна система  
(SiO<sub>2</sub>+R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – (R<sub>2</sub>O+ RO) – (RO<sub>2</sub>+ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### 3.5 Одержання високоміцних склокристалічних матеріалів

3.5.1 Вибір режимів термічної обробки та встановлення фазового складу склокристалічних матеріалів

Вибір режиму термічної обробки для дослідних матеріалів базувався на результатах проведених досліджень їх зародкоутворення та кристалізації в умовах термічної обробки. Розроблені наукові положення наведені в роботах.

Склокристалічні матеріали на основі стекел серії СП були одержані за скляною технологією за двома методами термічної обробки:

– одностадійна витримка впродовж 6 годин у градієнтній печі з температурами 450–950 °С;

– послідовне двостадійне нагрівання з витримкою впродовж 4 годин на кожній стадії в силітовій печі (табл. 3.15).

Таблиця 3.15 – Структура стекел та технологічні параметри термообробки стекел серії СП при одержанні склокристалічних матеріалів

Група	СКМ	Структура стекел після варки	Технологічні параметри		Структура стекел після термічної обробки
			Температура варки, °С	Режим термічної обробки, °С	
1	СП-1	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1 400	1-ша стадія – 530 °С	β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	СП-2		1 400	2-га стадія – 900 °С	β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
2	СП-3	аморфна	1 550	1-ша стадія – 530 °С	CaF <sub>2</sub>
	СП-4		1 600	2-га стадія – 850 °С	NaAlSiO <sub>4</sub> , CaF <sub>2</sub>
3	СП-5	аморфна	1 450	1-ша стадія – 530 °С	β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	СП-6		1 450	2-га стадія – 850 °С	β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	СП-7		1 400		β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
4	СП-8	аморфна	1 400	1-ша стадія – 530 °С	Li <sub>0,6</sub> Al <sub>0,6</sub> Si <sub>2,4</sub> O <sub>6</sub> , Li <sub>2</sub> MgSiO <sub>4</sub>
	СП-9			2-га стадія – 850 °С	β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>

Одержані склокристалічні матеріали серії СЛ за скляною технологією в умовах низькотемпературної термічної обробки (табл. 3.16) характеризуються об'ємною тонкодисперсною структурою з наявністю основної кристалічної фази дисилікату літію та метасилікату літію та  $\beta$ -сподумену із загальним вмістом 50–80 об. %.

Таблиця 3.16 – Температурно-часові характеристики варки та термічної обробки дослідних стекол, характеристика основних кристалічних фаз у ситалах після термічної обробки та їхні властивості

Маркування	Температура варки, °C	Температури відпалу ( $T$ ), стадій термічної обробки та їхня тривалість ( $\tau$ )			Характеристика основних кристалічних фаз у ситалах після термічної обробки	
		I ст.	II ст.	III ст.	Вид	Кількість, об. %
		$T, ^\circ\text{C}/\tau, \text{ год}$	$T, ^\circ\text{C}/\tau, \text{ год}$	$T, ^\circ\text{C}/\tau, \text{ год}$		
СЛ-1	1 250	540/10	700/4,0	800/1	LS	70
СЛ-2	1 200					
СЛ-3	1 550	–			$\beta$ -EV, BD	85
СЛ-4	1 280	520/10	620/4,0		LS, $\beta$ -SP, L <sub>2</sub> MS	
СЛ-5	1 350	610/10	650/4,0	840/1	LS, $\beta$ -SP	70
СЛ-6	1 240	520/10	620/4,0	800/1	LS <sub>2</sub> , $\beta$ -SP	80
СЛ-7	1 250	450/0,5	600/0,5	900/0,17	LS, LS <sub>2</sub>	60
СЛ-8	1 250		680/0,5	960/0,17	LS, LS <sub>2</sub> , MU	55
СЛ-9	1 350		600/0,5	900/0,17	LS <sub>2</sub>	60
СЛ-10	1 350		650/0,5	880/0,17	LS	55
СЛ-11	1 300		600/0,5	850/0,08	LS <sub>2</sub>	50
СЛ-12	1 270		630/0,5		LS <sub>2</sub> , $\beta$ -SP	

Одержані матеріали серії КСК за керамічною технологією в умовах низькотемпературної термічної обробки при температурах стадій ( $T_{cm}$ ): I стадія – 800–850 °C; II стадія – 1050–1150 °C, з тривалістю 5 годин на кожній стадії, характеризуються об'ємною тонкодисперсною структурою. За даними петрографічного аналізу за характером основної кристалічної фази після термічної обробки матеріали I групи – КСК-1, КСК-2, КСК-4, КСК-5, КСК-6, КСК-7 містять як основну кристалічну фазу тверді розчини на основі  $\alpha$ -кордієриту; матеріали II групи – КСК-8, КСК-9 та КСК-10 містять в основному тверді розчини на основі муліту (табл. 3.17).

Режими термічної обробки дослідних стекол серії АСК (табл. 3.18) були обрані з урахуванням активного перебігу процесу зародкоутворення на I стадії та росту кристалів з остаточним оплавленням та заліковуванням мікротріщин зразків на II стадії термічної обробки.

Таблиця 3.17 – Температурно-часові режими термічної обробки стекол серії КСК та характеристика кристалічних фаз

Маркування	$T_{cm}, ^\circ\text{C}$		Характеристика кристалічних фаз
	I ст.	II ст.	Вид та кількість, об. %
КСК-1	780	1 050	$\alpha$ -кордієрит – 20; муліт – 10; шпінель – 25
КСК-2	800	1 100	$\alpha$ -кордієрит – 15; муліт – 5; $\alpha$ -кристобаліт – 5, шпінель – 5
КСК-3	800	1 150	$\alpha$ -кордієрит – 75; муліт – 5; корунд – 5
КСК-4	800	1 100	$\alpha$ -кордієрит – 40; муліт – 2; шпінель – 2; корунд, $\alpha$ -кристобаліт – сліди
КСК-5	820	1 100	$\alpha$ -кордієрит – 45; муліт – 10; $\alpha$ -кварц – 5
КСК-6	800	1 100	$\alpha$ -кордієрит – 25; муліт – 10; $\alpha$ -кристобаліт – 5
КСК-7	780	1 050	$\alpha$ -кордієрит – 30; муліт – 10
КСК-8	850	1 150	муліт – 50; $\alpha$ -кристобаліт – 2
КСК-9	850	1 150	муліт – 70; $\alpha$ -кристобаліт – 2
КСК-10	850	1 150	муліт – 80; $\alpha$ -кристобаліт – 2

Таблиця 3.18 – Температурно-часові режими варки та термічної обробки стекол серії АСК

Маркування стекол	Температурно-часові режими варки та термічної обробки			Характеристика основних кристалічних фаз в ситалах після термічної обробки	
	Температура варки ( $T_v$ ), $^\circ\text{C}$	Температура та час термообробки ( $T/\tau$ ), $^\circ\text{C}/\text{год}$		Вид	Кількість, об. %
		I стадія	II стадія		
АСК-1	1 650	860/2	1 200/4	анортит	82
АСК-2	1 650	920/2	1 200/4		84
АСК-3	1 600	860/2	1 200/4		78
АСК-4	1 600	900/2	1 250/4		80
АСК-5	1 550	800/2	1 000/4		82

### 3.5.2 Встановлення впливу структури на механічні властивості склокристалічних матеріалів

#### *Дослідження механічних властивостей стекол та склокристалічних матеріалів серії СП*

Дослідження механічних властивостей модельних стекол СП-1 та СП-2 із вмістом  $\text{SiO}_2$  64,0 мас. % та 65,8 мас. %, відповідно, дало змогу встановити, що наявність у їх складі  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  і кристалізація метасилікату літію після варки позитивно позначається на їхній міцності (табл. 3.20). Деяке зниження механічних властивостей для скла СП-1 пояснюється наявністю в ньому лужних оксидів у кількості 2,2 мас. %. Для інвертних модельних стекол СП-3 та СП-4 визначальний вплив

на механічні властивості має значний вміст  $Al_2O_3$  у кількості 31,6 мас. % та 34,15 мас. %, відповідно. Однак саме підвищення вмісту  $Al_2O_3$  у складі цих стекол позначається на підвищенні температури їхньої варки до 1 550–1 600 °С, що може призвести до розміщення їхньої структури в умовах високотемпературної термічної обробки.

Для стекол СП–5, СП–6, із вмістом  $SiO_2$  60,0 мас. % та СП–7 із вмістом  $SiO_2$  55,0 мас. % та вмістом  $Al_2O_3$  у кількостях 11,0–12,8 мас. % їхні механічні властивості здебільшого залежать від наявності у складі лужноземельних оксидів кальцію, магнію та цинку та оксиду бору. Підвищення вмісту лужноземельних оксидів у ряді стекол СП–5, СП–6, СП–7 позначається на збільшенні їхніх механічних властивостей. Так, найвищі показники спостерігаються для скла СП–7 із вмістом  $B_2O_3$  8,0 мас. % та  $\Sigma(CaO, MgO, ZnO)$  9,5 мас. %, найнижчі – для скла СП–6 із вмістом  $B_2O_3$  1,2 мас. % та  $\Sigma(CaO, MgO, ZnO)$  6,5 мас. %. Для скла СП–8 заміна 3,5 мас. %  $\Sigma(Na_2O, K_2O)$  на  $\Sigma(CaO, MgO, ZnO)$  та для скла СП–9 – на  $Al_2O_3$  дає змогу значно підвищити їхні механічні властивості (табл. 3.19).

Таблиця 3.19 – Механічні властивості та щільність стекол серії СП

Дослідні матеріали	$H$ , МПа	$HV$ , МПа	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$E$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
СП–1	5 840	5 750	2,4	75,6	2,390
СП–2	5 900	5 780	2,5	76,0	2,40
СП–3	5 700	5 670	2,3	74,4	2,430
СП–4	5 780	5 750	2,3	75,0	2,450
СП–5	5 360	5 300	1,8	73,5	3,370
СП–6	5 450	5 350	1,8	72,4	2,370
СП–7	5 500	5 400	1,9	74,0	2,375
СП–8	5 550	5 520	2,0	74,2	2,380
СП–9	5 600	5 500	2,0	75,0	2,385
СП–10	5 600	5 580	2,15	77,2	2,387

Можливість використання стекол як основи при одержанні склокристалічних матеріалів для елементів індивідуального бронезахисту визначається їхньою високою твердістю, мікротвердістю, відсутністю в ній наскрізних тріщин, при яких забезпечується кондиційний характер ураження перешкоди стосовно до дії ударно-проникних засобів ураження та здатністю розсіювати ударні навантаження. Такі матеріали можуть бути синтезовані на основі розроблених літійалюмосилікатних стекол, які характеризуються значеннями щільності 2,34–2,38 г/см<sup>3</sup> та модулем пружності  $E$  в межах 72,4–76,0 МПа.

Результати дослідження механічних властивостей дослідних стекол та розроблених склокристалічних матеріалів після одно- та двостадійної термічної обробки дали змогу встановити, що структура розроблених матеріалів є міцнішою порівнянно з вихідними стеклами. Підвищення параметра тріщиностійкості дослідних матеріалів пов'язано зі структурними характеристиками розроблених ситалів, а саме з блокуванням мікротріщин порами та кристалічною фазою, що є наслідком принципової зміни структури матеріалів у процесі їх ситалізації.

Однак кристалізація  $\beta$ -евкриптиту як першої кристалічної фази призводить до появи в розроблених склокристалічних матеріалах за режимом одностадійної термічної обробки при 950 °С структури з наявністю кристалів  $\beta$ -сподумену розміром від 1 мкм до 5 мкм. Це пояснюється тим, що при температурах вище 750 °С та тривалому нагріванні відбувається перетворення  $\beta$ -евкриптитового твердого розчину у  $\beta$ -сподуменовий твердий розчин із крупнокристалічною структурою, що негативно позначається на механічних властивостях одержаних матеріалів (табл. 3.20).

Таблиця 3.20 – Механічні властивості дослідних стекол та склокристалічних матеріалів після термічної обробки

Дослідні матеріали	$H$ , МПа	$HV$ , МПа	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$E^*$ , ГПа
<i>Дослідні склокристалічні матеріали після одностадійної термічної обробки</i>				
СП-2	6 950	6 900	2,5	78,0
СП-6	7 350	7 240	2,2	76,0
СП-9	7 890	7 740	2,6	80,0
СП-10	8 790	7 890	2,63	89,3
<i>Дослідні склокристалічні матеріали після двостадійної термічної обробки</i>				
СП-2	8 330	8 280	3,0	80,0
СП-6	8 590	7 900	2,4	85,0
СП-9	9 084	8 667	3,4	100,0
СП-10	11 250	10 400	3,5	120,0
* – Вимірювали для матеріалів за методом розтягнення нитки.				

Зростання мікротвердості, твердості за Віккерсом та показника тріщиностійкості при двостадійній термічній обробці розроблених склокристалічних матеріалів пов'язано з тим, що на першій стадії термічної обробки при 530 °С формуються кристали метасилікату літію, які утворюють розгалужений кристалічний каркас, що зміцнює скло. При підвищенні температури на другій стадії термічної обробки до 850–900 °С



відбувається перетворення метасилікату в дисилікат літію, який звільняється унаслідок цього фазового перетворення та входить до складу  $\beta$ -сподуменового твердого розчину, що стабільний в інтервалі цих температур. Такий перебіг кристалізації є найбільш характерним для утворення тонкокристалічної структури, яка складається з подовжених призматичних кристалів  $\beta$ -сподумену, що забезпечує високі значення механічних властивостей закристалізованих стекел. Також зміцнення скла забезпечується шляхом рівномірного розподілення напруг стиснення всередині закристалізованого матеріалу.

Серед групи дослідних склокристалічних матеріалів після двостадійної термічної обробки найвищими показниками механічних властивостей характеризується безлужний ситал СП–9, який містить найбільшу кількість  $Al_2O_3$  20 мас. % поряд із наявністю сумарної кількості CaO, MgO та ZnO близько 5 мас. %.

Забезпечення відповідних значень твердості за Віккерсом, мікротвердості та показника тріщиностійкості для розроблених склокристалічних матеріалів за двостадійною термічною обробкою (табл. 3.21) дасть змогу використовувати їх як енергоруйнівний шар у композиції бронеелемента «металевий сплав – кераміка – ситал». Для одночасного використання розроблених матеріалів як енергопоглинального шару у композиції «ситал – полімер» необхідно, щоб показник модуля пружності не перевищував 100 ГПа.

Для склокристалічного матеріалу СП–9 із найбільшими значеннями мікротвердості  $H$ , твердості за Віккерсом  $HV$ , показнику тріщиностійкості  $K_{1C}$  та модуля пружності  $E$ , було побудовано графіки залежності зазначених показників від кристалізаційної здатності та режимів термічної обробки (рис. 3.7). Встановлено, що забезпечення високих значень даних показників реалізується шляхом формування ситалізованої структури матеріалу з наявністю  $\beta$ -сподумену в умовах низькотемпературної двостадійної термічної обробки.

#### *Дослідження механічних властивостей СКМ серії СЛ*

Для матеріалів СЛ–3 та СЛ–4 при найвищому вмісті кристалічної фази невисокі механічні властивості пояснюються наявністю кристалічної фази  $\beta$ -евкриптиту ( $\beta EV$ ) та LS, відповідно, та зниженням міцності скломатриці завдяки значному вмісту оксиду літію та незначним вмістом у складі MgO та ZnO.

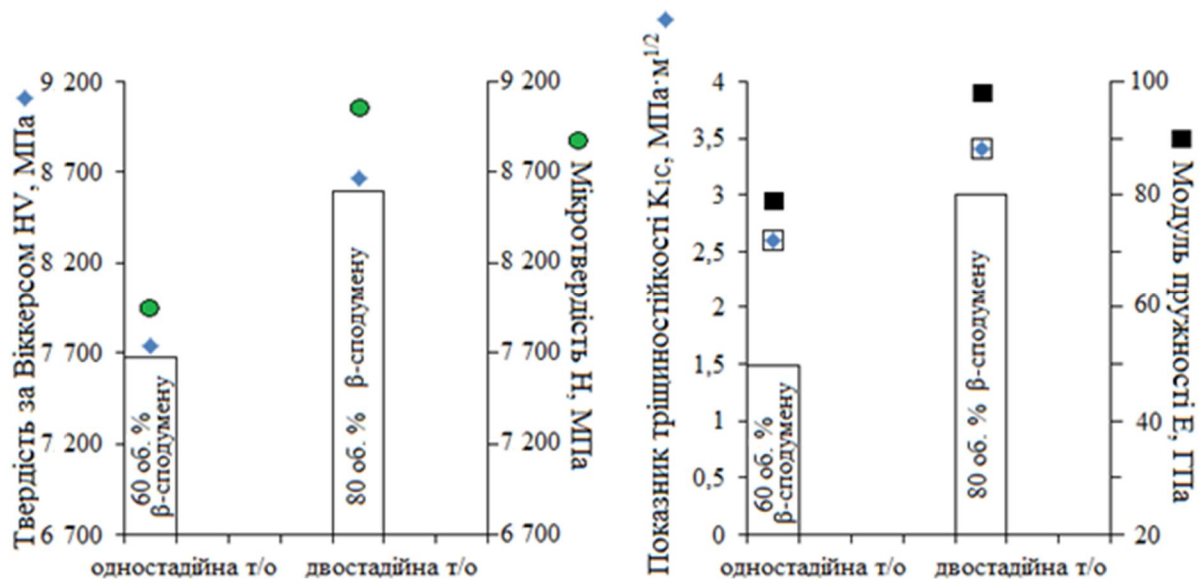


Рисунок 3.7 – Залежність показників  $H$ ,  $HV$ ,  $K_{1C}$  та  $E$  від кристалізаційної здатності склокристалічного матеріалу СП–9 і режимів його термічної обробки

Мікротвердість для дослідних матеріалів є дещо вищою за твердість за Віккерсом, що, можливо пов'язано з формуванням бездефектної структури поверхні. При цьому модуль пружності ( $E$ ) матеріалів, від якого залежить швидкість поширення хвиль напружень у перешкоді, є невисоким і характеризує здебільшого цей показник для склофази. Це пояснюється тим, що вимірювання модуля пружності за методом прогину нитки скла не дає змогу адекватно оцінити модуль пружності внаслідок неможливості забезпечення повної кристалізації нитки скла за вказаним режимом. Коефіцієнт інтенсивності напруг для дослідних матеріалів також змінюється залежно від їхньої структури матеріалів та має найвищі показники для СЛ–2 та СЛ–6, які є порівняними з вказаними показниками  $K_{1C}$  для високоміцних ситалів.

Щільність дослідних матеріалів зі значним вмістом лужних оксидів є достатньо низькою та становить 2,34–2,46 г/см<sup>3</sup>. Щільність дещо підвищується при введенні оксиду лантану для складів СЛ–5 та СЛ–6.

Саме завдяки введенню до складів СЛ–5 та СЛ–6 оксиду лантану забезпечується світлопроникність ( $T$ , %) у видимій частині спектру (400–700 нм) 40 % та 30 %, відповідно. Однак вказані показники світлопроникності є недостатніми для елементів захисту оптики внаслідок значного вмісту та розміру кристалів близько 1 мкм, який є більше довжини хвиль у видимій частині спектра.

Присутність у склокристалічному матеріалі СЛ–6 доволіно орієнтованих кристалів дисилікату літію у кількості близько 70 об. % призводить до блокування мікротріщин у його структурі, що істотно позначається на підвищенні в'язкості руйнування ( $3,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ), яка визначає живучість броні при обстрілі та її експлуатаційну життєздатність. При цьому модуль пружності для одержаного матеріалу становить 93 ГПа, що одночасно дозволяє, по-перше, забезпечити енергопоглинання через наявність аморфної фази, яка знімає механічні мікронапруги, що виникають під дією термічних факторів та заліковувати тріщини, які виникають при ударі; по-друге, руйнувати уражаючий фактор за рахунок значної швидкості поширення хвиль напружень в перешкоді. Поєднання наведених вище характеристик поряд із високими міцнісними показниками та низькою щільністю дасть змогу використовувати їх як основу при розробці матеріалів у складі композиційних бронеелементів. Наявність у матеріалі  $\beta$ -сподумену (10 об. %) дозволяє забезпечити його ТКЛР  $\alpha_{20-500 \text{ }^\circ\text{C}} \cdot 10^7 = 72,3 \text{ град}^{-1}$  та вогнестійкість (700–750 °С, 15 хв). Саме це дає змогу використовувати розроблений матеріал СЛ–6 в умовах високих температур. Однак вказаний матеріал СЛ–6 характеризується недостатньою світлопроникністю внаслідок значного вмісту та розміру кристалів більше довжини хвиль у видимій частині спектра.

Зростання мікротвердості, твердості за Віккерсом та показника тріщиностійкості при двостадійній термічній обробці розроблених склокристалічних матеріалів пов'язано з тим, що на першій стадії термічної обробки в інтервалі температур 600–680 °С формуються кристали LS, які утворюють розгалужений кристалічний каркас, що зміцнює скло. При підвищенні температури на другій стадії термічної обробки до температур 850–900 °С відбувається перетворення LS у LS<sub>2</sub>, який звільняється внаслідок цього фазового перетворення та входить у склад  $\beta$ -сподуменового твердого розчину, що стабільний в інтервалі цих температур. Зміцнення скла забезпечується шляхом рівномірного розподілення напруг стиснення всередині закристалізованого матеріалу.

Одержані склокристалічні матеріали 2-ої серії за скляною технологією в умовах низькотемпературної термічної обробки характеризуються об'ємною тонкодисперсною структурою з наявністю основної кристалічної фази LS<sub>2</sub>(СЛ–7, СЛ–8, СЛ–9, СЛ–11 та СЛ–12) та LS (СЛ–7, СЛ–8 та СЛ–10) та  $\beta$ -SP (СЛ–12) або MU (СЛ–8) із загальним вмістом 50–60 об. %.

Вибір режиму та тривалості термічної обробки для стекол 2-ої серії базувався на необхідності забезпечення одночасно високої механічної та термічної міцностей та світлопроникності. Забезпечення наявності сиботаксичних груп у склорозплаві та фазового розділення з формуванням зародків вже при охолодженні дозволить оминати стадію інтенсивного зародкоутворення, яке може призвести до формування значної кількості (> 50 об. %) кристалів розміром > 0,4 мкм і, отже, знизити термічну стійкість та світлопроникність. Двостадійна короткочасна витримка на стадіях росту LS (600–650 °C, 30 хв) та LS<sub>2</sub> (850–960 °C, 15 хв).

Формування високоміцної структури для стекол СЛ–8, СЛ–9, СЛ–11 та СЛ–12 шляхом низькотемпературної короткотривалої кристалізації з вмістом високоміцних кристалічних фаз дисилікату літію, муліту та сподумену дає змогу забезпечити високі механічні та термічні властивості склокристалічних матеріалів на їхній основі при знижених значеннях щільності.

Забезпечення світлопроникності (Т, %) у видимій частині спектра (400–700 нм) 72 %, для склокристалічного матеріалу СЛ–12 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.

Склокристалічні матеріали мають високі демпферні властивості, оскільки через відмінності модулів пружності самих зерен і граничних шарів пружні коливання поширюються неоднорідно й істотно розсіюються.

Залежність швидкості розповсюдження ударних хвиль у структурі нано- та субкристалічних матеріалів від параметра пошкодження обумовлена високою концентрацією міжкристалічної фази, яка, на відміну від кристалічної фази, має масову щільність та ефективне значення модуля Юнга.

Скломатеріали, які було у вигляд нитки оброблено за розробленим двостадійним режимом, мають невисокі значення модуля пружності, що обумовлено їхніми структурними характеристиками: значним вмістом склофази з наявністю лужних катіонів (табл. 3.21, рис. 3.8).

Підвищення значення модуля Юнга для склокристалічних матеріалів, які було отримано за двостадійним режимом за скляною технологією, за методом визначення резонансної частоти коливань пояснюється визначеною орієнтованою текстурою зразків на мікроскопічному рівні.

Таблиця 3.21 – Механічні властивості дослідних склокристалічних матеріалів серії СЛ після термічної обробки

Маркування	Властивості						
	$H$ , ГПа	$HV$ , ГПа	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$E^*$ , ГПа	$\alpha \cdot 10^7$ , град <sup>-1</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T$ , %
СЛ-1	8,24	8,18	2,70	78,6	100,21	2,46	–
СЛ-2	8,33	8,28	3,00	80,0	101,34	2,45	–
СЛ-3	7,90	7,80	2,35	78,0	56,88	2,43	–
СЛ-4	8,10	8,05	2,35	80,0	74,47	2,34	–
СЛ-5	7,50	7,20	2,60	80,0	40,50	2,45	40
СЛ-6	8,40	8,28	3,00	93,0	72,30	2,40	30
СЛ-7	7,34	7,40	2,60	74	95,0	2,35	70
СЛ-8	8,7	8,60	3,00	85	67,3	2,35	50
СЛ-9	8,9	8,82	3,15	86	90,0	2,40	30
СЛ-10	7,8	7,60	2,50	78	88,0	2,39	30
СЛ-11	8,61	8,5	3,00	84	70,0	2,39	70
СЛ-12	8,9	8,74	3,10	82	62,5	2,38	72

\* – Вимірювали для вихідних стекол за методом розтягнення нитки.

Відомо, що для кубічних кристалів напрямок максимального модуля Юнга характеризується текстурою матеріалу з переважною орієнтацією кристалу за площиною (hkl)  $\langle 111 \rangle$ , а мінімального – за площиною  $\langle 100 \rangle$ . При формуванні оптимальної текстури за площиною  $\langle 111 \rangle$  модуль Юнга в площині може досягати значення у 280 ГПа.



Рисунок 3.8 – Модуль пружності дослідних матеріалів

Переважна кристалографічна орієнтація кристалів дисилікату літію позначається на зниженні розкиду даних за пружними властивостям та підвищенні їхніх значень. Для склокристалічного матеріалу СЛ–12 формування досконалої оптимальної текстури за площиною  $\langle 111 \rangle$  підтверджується на дифрактограмі наявністю основного рефлексу 3,581 зі 100 % інтенсивністю (рис. 3.9).

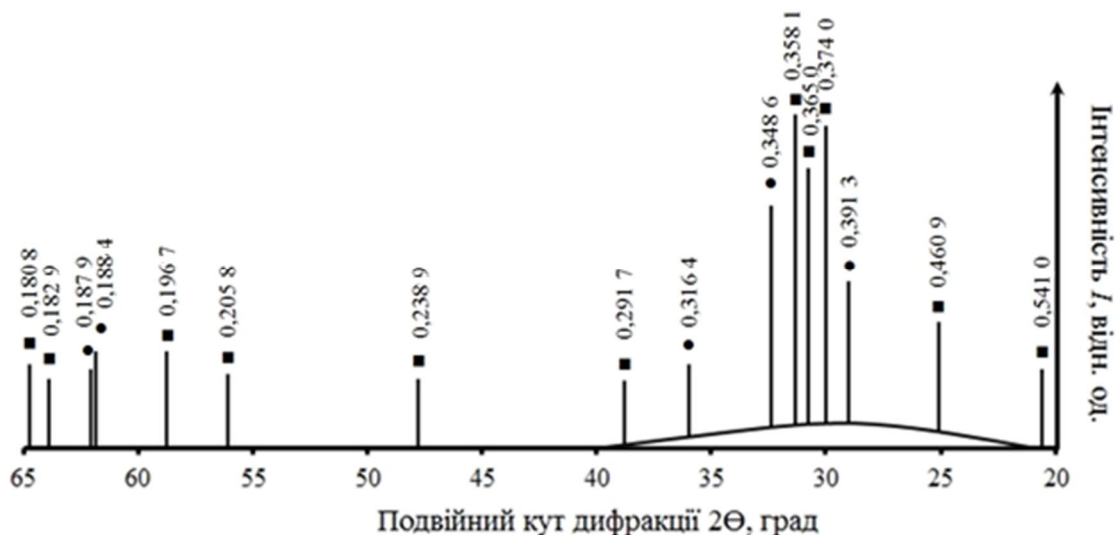


Рисунок 3.9 – Дифрактограма склокристалічного матеріалу СЛ–12

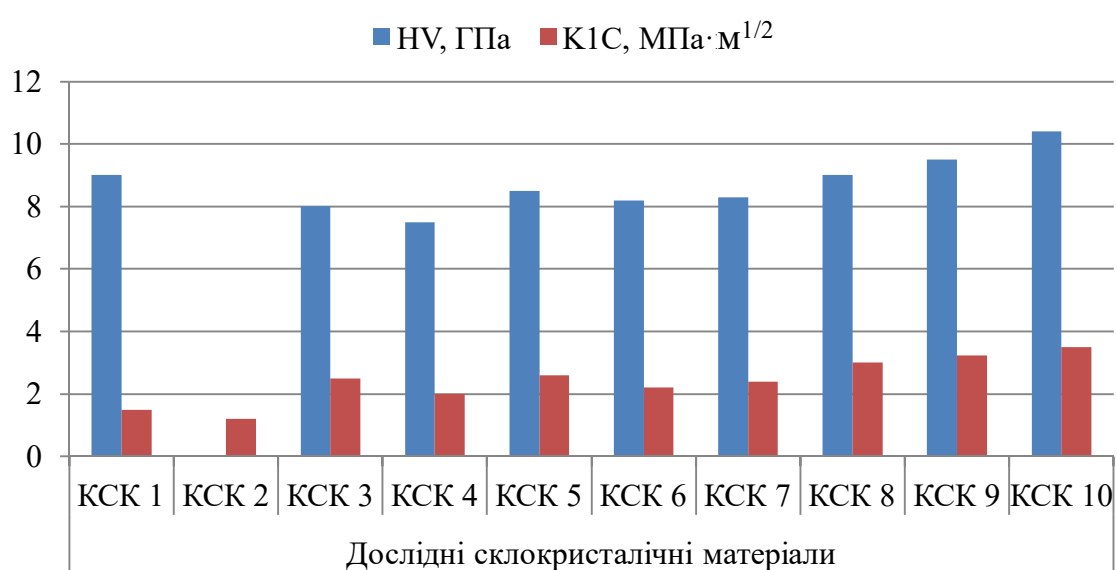
У цьому випадку значна кількість кристалів, що має цей напрямок росту підвищує ступінь орієнтації текстури матеріалу та призводить також до підвищення міцності на стиск до 650 МПа та ударної в'язкості до 5,5 кДж/м<sup>2</sup>. Формування вказаної текстури з розміром кристалів  $\leq 0,4$  мкм дає змогу забезпечити світлопроникність матеріалу у видимій частині спектра 72 % та суттєво підвищити модуль Юнга до 307 ГПа, межу міцності на стиснення до 650 МПа поряд з його низькою щільністю 2 380 кг/м<sup>3</sup>, що вказує на можливість використання цього матеріалу для захисту оптичних приладів від високошвидкісної механічної дії.

Поряд із високою міцністю наявність у структурі склокристалічного матеріалу склофази ( $\approx 50$  об. %), як демпферного компонента, дозволить підвищити значення декременту затухання коливань та максимально знизити позаперешкодний ефект при мінімальній товщині бронеперешкоди, як це спостерігається для високоміцних сплавів зі сталі з високим вмістом демпферних елементів. Ця обставина є визначальною в проектуванні високоміцних матеріалів, які можуть одночасно виконувати енергоруйнуючі та демпферні функції, що дасть змогу зменшити вагу та вартість бронеелемента при збереженні його захисних властивостей.

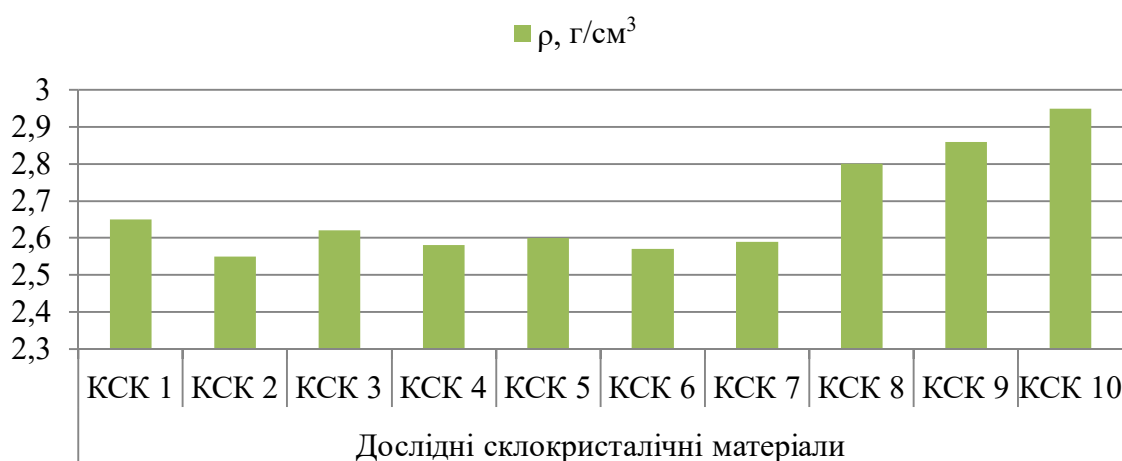
*Дослідження механічних властивостей розроблених склокристалічних матеріалів серії КСК*

Твердість є визначальною характеристикою при виборі елементів бронезахисту, оскільки визначає ефективність руйнування бронebійної серцевини при взаємодії з перешкодою – склокерамікою. Твердість та показник тріщиностійкості для дослідних склокристалічних матеріалів визначається видом та вмістом кристалічної фази.

Так, найвищими показниками вказаних властивостей характеризуються матеріали КСК–9 та КСК–10 (рис. 3.10, табл. 3.22), які містять у своєму складі муліт у кількості 70–80 об. %. Щільність для вказаних матеріалів підвищується також, зважаючи на вказаний показник.



*a*



*б*

Рисунок 3.10 – Експлуатаційні властивості дослідних склокристалічних матеріалів серії КСК:

*a* – твердість за Віккерсом та в’язкість руйнування; *б* – щільність

Таблиця 3.22 – Механічні властивості та щільність дослідних склокристалічних матеріалів серії КСК

Властивості	Дослідні склокристалічні матеріали									
	КСК-1	КСК-2	КСК-3	КСК-4	КСК-5	КСК-6	КСК-7	КСК-8	КСК-9	КСК-10
$HV$ , ГПа	9,0	7,5	8,0	7,5	8,5	8,2	8,3	9,0	9,5	10,4
$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	1,50	1,20	2,50	2,00	2,60	2,20	2,40	3,00	3,24	3,50
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,65	2,55	2,62	2,58	2,60	2,57	2,59	2,80	2,86	2,95

Загалом щільність розроблених склокристалічних матеріалів серії КСК є меншою порівняно з корундом та карбідом кремнію, що широко використовуються як керамічні бронееlementи.

Для стекол КСК-1 та КСК-5, які є аморфними після варки, модуль пружності перебуває в межах 100–110 ГПа; для стекол КСК-3, КСК-8 та КСК-10, унаслідок незначного вмісту кристалічних фаз  $\alpha$ -кордієриту (КСК-3) та муліту (КСК-8, КСК-10) модуль пружності дещо збільшується до 130–140 ГПа (рис. 3.11).

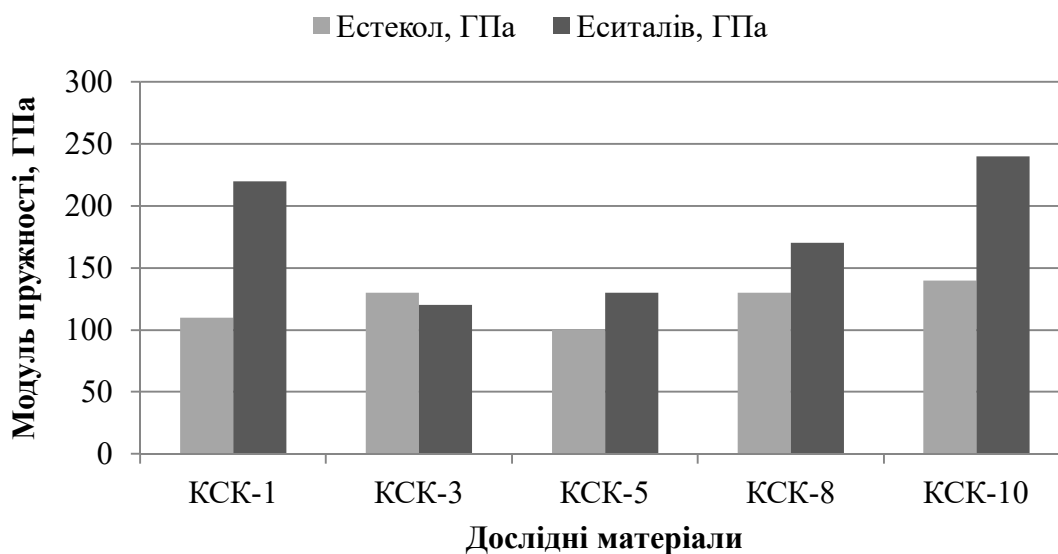


Рисунок 3.11 – Пружність стекол серії КСК та склокристалічних матеріалів на їхній основі

Дані склокристалічні матеріали характеризуються достатньо високими значеннями модуля пружності залежно від вмісту у їхньому складі після термічної обробки високопружних кристалічних фаз  $\alpha$ -кордієриту та муліту.



## *Дослідження механічних властивостей склокристалічних матеріалів серії АСК*

Порівняно високі значення показнику твердості за Віккерсом  $HV = 10,0$  ГПа та коефіцієнту інтенсивності напруг  $K_{IC} = 4,2$  МПа·м<sup>0,5</sup> для склокристалічного матеріалу АСК–5 пов'язані зі структурними характеристиками ситалів, а саме з блокуванням мікротріщин порами та кристалічною фазою. Високі показники твердості та в'язкості руйнування склокристалічного матеріалу дають змогу забезпечити: ефективне руйнування бронейної серцевини при взаємодії з ним; живучість бронелементів при обстрілі та експлуатаційну живучість.

Забезпечення щільності для розробленого матеріалу  $\rho = 2,75$  г/см<sup>3</sup> дозволить значно знизити вагу елементів бронезахисту з його використанням та підвищити мобільність легкоброньованої техніки.

### **3.6 Зміцнення склокристалічних матеріалів**

Зважаючи на інтенсивне наростання військової загрози та стрімкий розвиток засобів ураження у світі, необхідним є удосконалення бронеелементів для індивідуального та локального захисту, зокрема, шляхом підвищення їхніх міцнісних показників.

#### **3.6.1 Зміцнення склокристалічних матеріалів іонообмінною низькотемпературною обробкою**

Традиційним методом зміцнення склокристалічних матеріалів є модифікування їхнього складу та/або режиму термічної обробки для збільшення вмісту кристалічної фази. Водночас альтернативним методом зміцнення скломатеріалів є іонообмінна технологія. Її застосування обумовлено істотними перевагами вказаної технології: забезпеченням приросту міцності склокераміки із збереженням найважливіших фізико-технічних властивостей. Сутність методу іонообмінного зміцнення полягає у заміні лужних іонів меншого радіусу в поверхневому шарі скла на більші лужні іони із зовнішнього середовища (пару, розплав) при температурі нижче температури склування ( $T_g$ ). При цьому у поверхневих шарах скломатеріалу збільшується питомий об'єм структури й утворюються напруги стиснення, які зміцнюють структуру.

Найвагоміші досягнення в галузі іонообмінного зміцнення стекел та склокристалічних матеріалів були здобуті в РХТУ ім. Д. І. Менделєєва,

Обнінському науково-виробниче підприємство «Технологія» імені А. Г. Ромашина (РФ), НДІ підприємства «Кварцит» та ТОВ «Спецтехстекло А» (м. Костянтинівка, Україна).

У промислових умовах виробництва Костянтинівського ТОВ «Спецтехстекло А» було встановлено можливість зміцнення технічних стекел і ситалів на їх основі: сподуменового складу марки АС-418 (система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ), кордієритового складу марки С-370 ( $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ), марки АС-380 (система  $\text{MgO}-\text{MnO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ) та складу на основі дисилікату літію марки АС-023 (система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) (табл. 3.24).

Для зміцнення промислових ситалів  $\beta$ -сподуменового складу отриманих за скляною технологією, використовувалися методи комбінованого зміцнення, які включають у себе травлення в розчинах  $\text{HF}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на глибину до 300 мкм, що призводить до зниження поверхневої дефектності, і подальшу термообробку, при якій відбувається блокування поверхневих дефектів, у розплавах  $\text{NaNO}_3$  і  $\text{KNO}_3$ . Однак при травленні відбувається пошкодження поверхні зразків через розчинення залишкової склофази (табл. 3.23). Відомі роботи проведені в Обнінському науково-виробничому підприємстві «Технологія» (РФ), які дали змогу встановити, що обробка в парах  $\text{NaNO}_3$  дозволяє не тільки знизити температуру та скоротити тривалість обробки виробу в розплаві, але й істотно (до 46 %) підвищити міцність склокристалічного матеріалу ОТМ-357-У (табл. 3.23).

Складністю відрізняється використання методу іонообмінного зміцнення для оптичних ситалів. Так, дослідження процесів зміцнення у розплаві нітрату калію промислового ситалу «Астроситал» та ситалу ЛБС, розроблених у РХТУ ім. Д. І. Менделєєва (РФ), дало змогу встановити залежність класу шорсткості поверхні від температури обробки (табл. 3.21).

Незважаючи на високу ефективність зміцнення в розплаві суміші солей калію, поверхня зразків ситалів на основі літійалюмосилікатних стекел пошкоджується, можливо, через наявність надлишкових напруг у поверхневих шарах матеріалу. Це пояснюється, насамперед, значним розміром іону  $\text{K}^+$  (1,33 Å), що заміщує іони  $\text{Li}^+$  (0,60 Å).

Однак використання тристадійного режиму іонообмінної обробки, який застосовується для зміцнення склокристалічних матеріалів при виробництві радіопрозорих обтікачів значної площі, є економічно та технологічно необґрунтованим для невеликих елементів бронезахисту.

Тому для вибору оптимального режиму зміцнення захисних літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів необхідним є встановлення взаємозв'язку параметрів процесу зміцнення з особливостями їхньої структури та механічних властивостей.

Таблиця 3.23 – Переваги та недоліки технології іонообмінного зміцнення відомих склокристалічних матеріалів, які отримано за визначеними технологічними параметрами

Назва ситалу	Склад розплаву та температурно-часовий режим обробки	Переваги	Недоліки
АС-418	Травління в HF, NaNO <sub>3</sub> , 450–550 °С, 1–4 год	Підвищення $\sigma$ у 3 рази, КСУ у 3,6–4,9 рази	Застосування для матеріалів, отриманих за скляною технологією; екологічні й технічні проблеми при використанні розчинів кислот; значна тривалість процесу
АС-023	KNO <sub>3</sub> (розплав) (90 мас. %), K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (розплав) (10 мас. %) 550 °С, 3 год	Підвищення $\sigma$ у 2 рази	Значна тривалість процесу
АС-380	вугілля (85 мас. %), K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (15 мас. %); 800 °С, 2 год	Підвищення $\sigma$ у 3 рази	
Астро-ситал	KNO <sub>3</sub> (розплав), 480°С, 1 год	Підвищення $\sigma$ у 2 рази	
ЛБС	KNO <sub>3</sub> (розплав), 480°С, 1 год	Підвищення немає	Ушкодження поверхні виробу
Склокераміка	Травління в HF; NaNO <sub>3</sub> (розплав) 450–550 °С, 0,5–5,0 год	Підвищення $\sigma$ на 34 %	Ушкодження поверхні виробу
СКМ	NaNO <sub>3</sub> (парн), 490–550 °С, 2–5 год;	Підвищення $\sigma$ на 40 %	Значна тривалість процесу
	NaNO <sub>3</sub> (розплав) 400–420 °С, 0,3–0,5 год;		
	NaNO <sub>3</sub> (розплав), 420–440 °С, 0,2–0,3 год		
ОТМ-357-У	NaNO <sub>3</sub> , 550–600 °С; 45–60 хв; стадій обробки – 3	Підвищення $\sigma$ на 46 %	

Тривалий час основним напрямом розробки матеріалів із використанням іонообмінної обробки було одержання промислових стекол зі зміцненим поверхневим шаром. Використання вказаного методу для зміцнення склокристалічних матеріалів має свою специфіку: в процесі зміцнення беруть участь як залишкова склофаза, так і кристалічна фаза. У наслідок цього в поверхневому шарі матеріалу можуть різко змінюватися показник заломлення та температурний коефіцієнт лінійного розширення кожної із фаз, що може призвести до зниження його світлопропускання та зміни термічних властивостей матеріалів.

Також важливим параметром позитивної реалізації іонообмінної обробки склокристалічних матеріалів є врахування особливостей їхньої структури при одержанні за скляною або керамічною технологією. Так, кристалічна структура матеріалу, отриманого за скляною технологією, формується в матриці скла й розподіляється в ній рівномірно. Кристалічна структура матеріалу, одержаного за керамічною технологією, формується в процесі спікання окремих частинок скла та кристалізація протікає переважно з поверхні окремих зерен, унаслідок чого залишкова склофаза міститься всередині кристалічної оболонки. Вказані відмінності в структурі матеріалів у подальшому впливають на механізм іонообмінного зміцнення.

Ступінь іонообмінного зміцнення суттєво залежить від складу скла, який визначає дифузійну рухливість лужних іонів. За даними А. М. Бутаєва, до факторів, які ускладнюють дифузію іонів у силікатних стеклах, потрібно віднести:

- наявність противоіонів, які значно розрізняються за рухливістю;
- наявність зони просторового заряду, що компенсує з боку скла заряд поверхні;
- зміни характеру взаємодії протийону з фіксованим іоном (аніонна матриця скла);
- утворення стискальних або розтягувальних напруг залежно від співвідношення між радіусами іонів, що обмінюються.

Загалом, з огляду на припущення про те, що сила зв'язку катіона з аніоном скла характеризується силою поля Дітцеля ( $F$ ), а ймовірність зміни місць – іонним радіусом ( $r$ ), була проведена оцінка блокувальної дії іонів  $Me^{2+}$  за допомогою добутку цих параметрів. Встановлено, що наявність у складі стекол катіонів, у яких ( $F \cdot r^3$ ) менше, ніж цей показник для іона  $Na^+$  (такі катіони, як  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) не позначається на обміні. Якщо

ж цей добуток більше, ніж для іона  $\text{Na}^+$ , то блокуючий ефект катіонів  $\text{Me}^{2+}$  посилюється із наближенням значення його величини ( $F \cdot r^3$ ) до аналогічної величини для іону натрію. Найближчий збіг є для іонів кальцію, цинку, кадмію та стронцію. Унаслідок зміни співвідношення між радіусами іонів, що обмінюються, можуть змінюватися його щільність і об'єм, стимулюватися кристалізація, ліквідація тощо.

Формування об'ємної закристалізованої структури склокристалічних матеріалів, особливо в умовах метастабільного фазового розділення впливає на рухливість мікронеоднорідних ділянок структури (зони флуктуації, зародки кристалів, кристалічні фази) та визначає повільний релаксаційний процес; швидкий процес релаксації, пов'язаний з локальними флуктуаційними деформаціями кремнекисневого каркаса. Релаксаційні процеси визначають розсіювання енергії в неорганічних стеклах при їхній деформації, що обумовлює внутрішнє тертя, є важливим фактором, який визначає особливості в'язкопружних характеристик поведінки матеріалів при механічних впливах. Причиною додаткової релаксації є утворення поверхневих мікротріщин, що призводять до «механічної» релаксації стискальних напруг. Тріщини на поверхні зміцненого скла утворюються внаслідок зворотності реакції, розриву зв'язку  $\text{Si-O-Si}$  або перебігу інших структурно-хімічних процесів.

Тому особливу увагу при розробці технологічного режиму зміцнення ситалів методом іонообмінної обробки необхідно приділити впливу структурних поверхневих та об'ємних параметрів склокристалічних матеріалів на характер формування модифікованого шару у взаємозв'язку з міцносними властивостями матеріалів.

Модифікація поверхні скла проводилась за такою методикою. Скляні зразки діаметром 15 мм та висотою 10 мм, які були відполіровані на установці ОЕС 500 за допомогою суконного кола зі швидкістю обертання 90 об/хв упродовж 5–7 хв, нагрівали у парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж 1 години та у розплаві  $\text{NaNO}_3$  впродовж 1 години у корундовому тиглі, щільно закритому кришкою. Температуру та тривалість обробки визначали експериментальним шляхом із використанням методу диференціально-термічного аналізу на дериватографі Q-1500Д системи *Paulik-Paulik-Erday* за дилатометричною кривою від температури початку склування  $T_g$  до температури початку розм'якшення  $T_f$ .

Структуру стекол та хімічний склад поверхневих шарів визначали кількісним методом електронного зондового мікроаналізу на скануючому

електронному мікроскопі *PEM Tescan Mira 3LMU* з використанням енергодисперсійного спектрометра *Oxford X-max 80mm*. Міцність на стиск, твердість за Віккерсом та показник тріщиностійкості покриттів визначали з використанням приладу ТП–2 згідно з ГОСТ 9450–76.

Для іонообмінного зміцнення були обрані зразки захисних склокристалічних матеріалів у системі LAS:

– склокристалічний матеріал СЛ–12 для захисту оптичних приладів наведення та спостереження, отриманий за скляною технологією;

– склокристалічний матеріал СП–10 для індивідуального бронезахисту, отриманий за керамічною технологією методом шлікерного лиття.

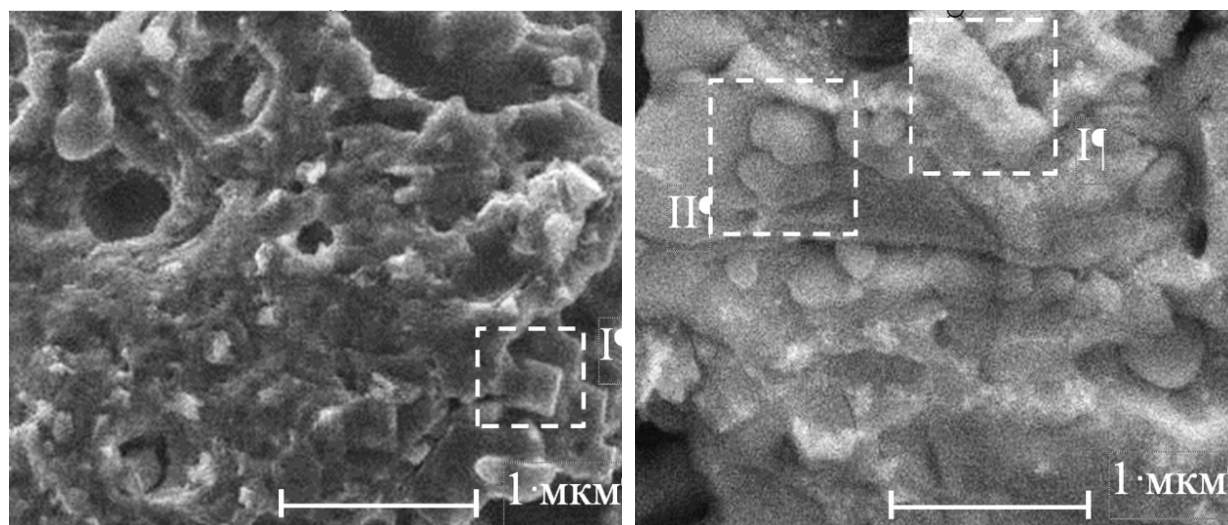
Склокристалічні матеріали, синтезовані в умовах низькотемпературної двостадійної термічної обробки, характеризуються об'ємно-закристалізованою тонкодисперсною структурою з наявністю кристалів  $\beta$ -сподумену (СП–10) та  $\beta$ -сподумену й дисилікату літію (СЛ–12) із розміром кристалів близько 1,0 мкм та менше 0,4 мкм, відповідно (табл. 3.24).

Таблиця 3.24 – Відмінності за хімічним складом стекол, температурно-часових режимів варки та обробки з характеристикою основних кристалічних фаз склокристалічних матеріалів після термічної обробки

Показники		Маркування	
		СП–10	СЛ–12
Відмінності за хімічним складом розроблених стекол, мас. %	Li <sub>2</sub> O	8,0	15,0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0	2,0
	SiO <sub>2</sub>	60,0	60,0
Каталізатори кристалізації та освітлювач		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnO, CeO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnO, ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Температура варки, °C		1 450	1 270
Інтервал склування $T_g - T_f$ , температури: відпалу ( $T_B$ ), стадій термічної обробки та їхня тривалість ( $\tau$ )	$T_g - T_f$	440–640	450–580
	$T_B, ^\circ\text{C} / \tau, \text{хв}$	–	450/30
	$T, ^\circ\text{C} / \tau, \text{хв}$ I ст.	550/120	630/30
	II ст.	850/120	850/5
Основні кристалічні фази в ситах після термообробки	Вид	$\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	Кількість, об. %	85	50

Для склокристалічного матеріалу СЛ–12 спостерігається формування пластинчастих або призматичних кристалів дисилікату літію (рис. 3.12, а I) розміром близько 0,4 мкм; для СП–10 – подовжених призматичних

кристалів  $\beta$ -сподумену (рис. 3.12, б I) розміром до 1,0 мкм, пов'язаних кінцями один з одним (рис. 3.12, б II), що дає змогу забезпечити їхні високі експлуатаційні властивості (табл. 3.25).



а

б

Рисунок 3.12 – Мікроструктура склокристалічних матеріалів СЛ–12 (а) та СП–10 (б) після термічної обробки

За характером структури склокристалічні матеріали можна віднести до комбіновано-дефектних ситалів, для яких об'ємні тріщини менш розвинені, ніж дефекти поверхні. Такі ситали можуть бути зміцнені шляхом іонообмінної обробки.

Зразку склокристалічного матеріалу СЛ–12, отриманого за скляною технологією, властива практично безпориста структура. Для зразку склокристалічного матеріалу СП–10, який сформовано за керамічною технологією методом шлікерного лиття, у відливці спостерігається незначна кількість відкритих пор близько 10 об. %. Наявність мікроскопічних пор є характерним об'ємним дефектом, який може призвести до зниження механічних властивостей матеріалу після відпалу.

Для склокристалічного матеріалу СП–10 у процесі термічної обробки заліковування пор відбувається за механізмом в'язкої течії шляхом забезпечення в'язкості  $10^{9,5}$  Па·с в інтервалі зародкоутворення кристалів близько  $T_f$ . Оптимальним потрібно вважати такий хід кривої залежності від температури, коли максимум її зсунутий в діапазон температур нижче точки розм'якшення, тобто в інтервал значень в'язкості вище  $10^8$  Па·с.

Досягнення практично нульової пористості для скла СП–10 після термічної обробки реалізується також унаслідок проростання кристалів у структурі. Цей процес реалізується шляхом забезпечення термічної обробки на II-й стадії при температурі 850 °С, що є більшою за температуру кристалізації  $\beta$ -сподумену  $\approx 800$  °С. Однак при високотемпературній термічній обробці потрібно враховувати побічні зміни, які розміцнюють структуру скла, наприклад, ріст кристалів більше 1 мкм. З цією метою було знижено тривалість обробки склокристалічного матеріалу на першій та на другій стадіях до 2 годин.

Проведення іонообмінної обробки зразків склокристалічних матеріалів дозволило встановити наступне. На першій стадії при обробці зразків дослідних склокристалічних матеріалів над розплавом нітрату натрію при температурі вище 500 °С на поверхню виробу впливає аерозоль, що складається з найдрібніших крапель розплаву, у наслідок чого в матеріалі відбувається обмін іонів літію на іони натрію з аерозоллю. Встановлено, що оптимальна температура обробки виробу над розплавом становить 550 °С, а час витримки – 1 година. Нижче 500 °С іонний обмін протікає з малою швидкістю й ефективність процесу зміцнення значно знижується, а при температурах вище 550 °С у матеріалах виникають перенапруги, що викликають пошкодження поверхні.

Так, при подальшій обробці на другій стадії – у парах нітрату натрію при температурі 550 °С упродовж 1 години, спостерігається зниження світлопропускання ( $T$ ) зразку СЛ–12 до 50 %. Це може бути пов'язано з наближенням температури іонообмінної обробки до температури початку розм'якшення  $T_g$ , при якій утворюється значна кількість зародків кристалів метасилікату літію внаслідок перебігу процесу метастабільного фазового розділення та, отже, прояву опалесценції. При подальшій обробці склокристалічного матеріалу СП–10 у парах розплаву  $\text{NaNO}_3$  впродовж однієї години не спостерігалось зміни характеру поверхні матеріалу (наявності раковин, розтріскувань, відшаровувань). Збільшення тривалості витримки склокристалічного матеріалу СП–10 до двох годин у парах розплаву  $\text{NaNO}_3$  на другому етапі призводить до порушення суцільності поверхні.

Між першою та другою стадіями обробки склокристалічного матеріалу СП–10 у парах розплаву  $\text{NaNO}_3$  зразок охолоджують у печі до температур 50–100 °С для стабілізації зміцненого шару. Введення стадії витримки виробу над розплавом нітрату натрію дозволяє знизити



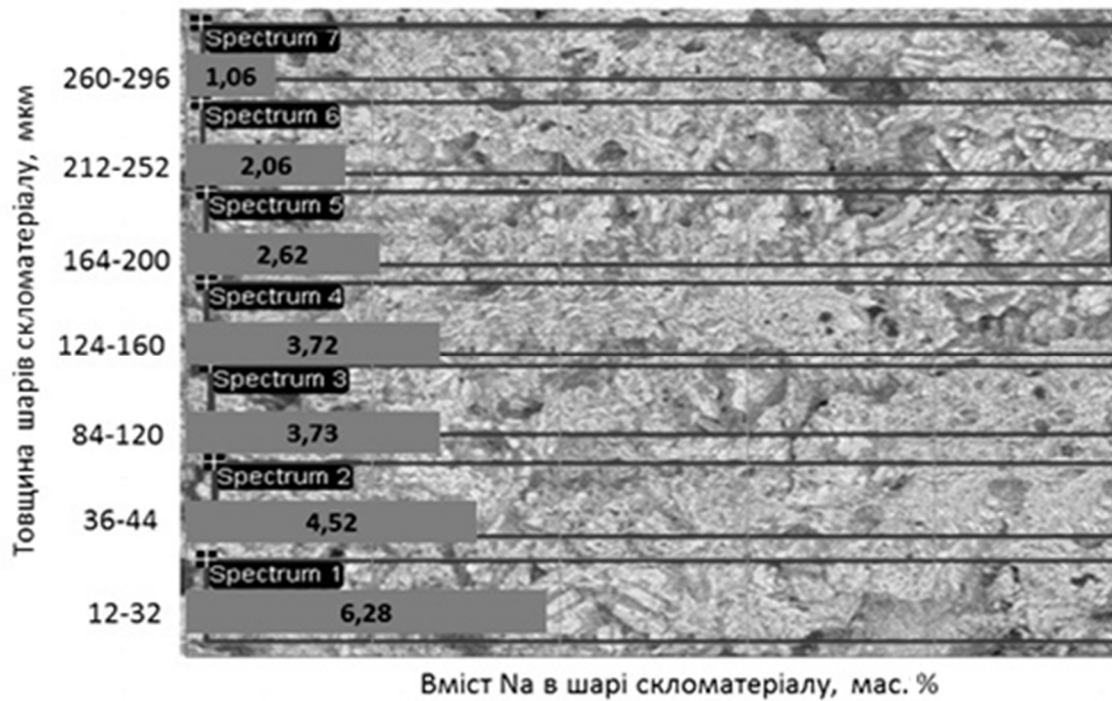
температуру та скоротити час обробки виробу в розплаві, що дає змогу уникнути будь-яких пошкоджень поверхні виробу.

Дослідження розподілення елементів вглиб поверхневого шару після іонообмінної обробки в парах розплаву  $\text{NaNO}_3$  зразків дослідних склокристалічних матеріалів СП–10 та СЛ–12 дозволило встановити характер модифікування поверхні. Фізико-хімічні процеси, які забезпечують ефект зміцнення, полягають в іонному обміні  $\text{Li}^+$  на  $\text{Na}^+$ , що супроводжується виникненням стискальних напруг у поверхневих шарах матеріалу та блокуванням поверхневих і об'ємних дефектів на глибині до 252 мкм та 296 мкм, відповідно. При цьому максимальна товщина сформованого дифузійного шару, що містить іони  $\text{Na}^+$ , для склокристалічного матеріалу СЛ–12 становить 296 мкм вже після обробки в парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж 1 години з вмістом натрію 6,28 мас. % (рис. 3.13).

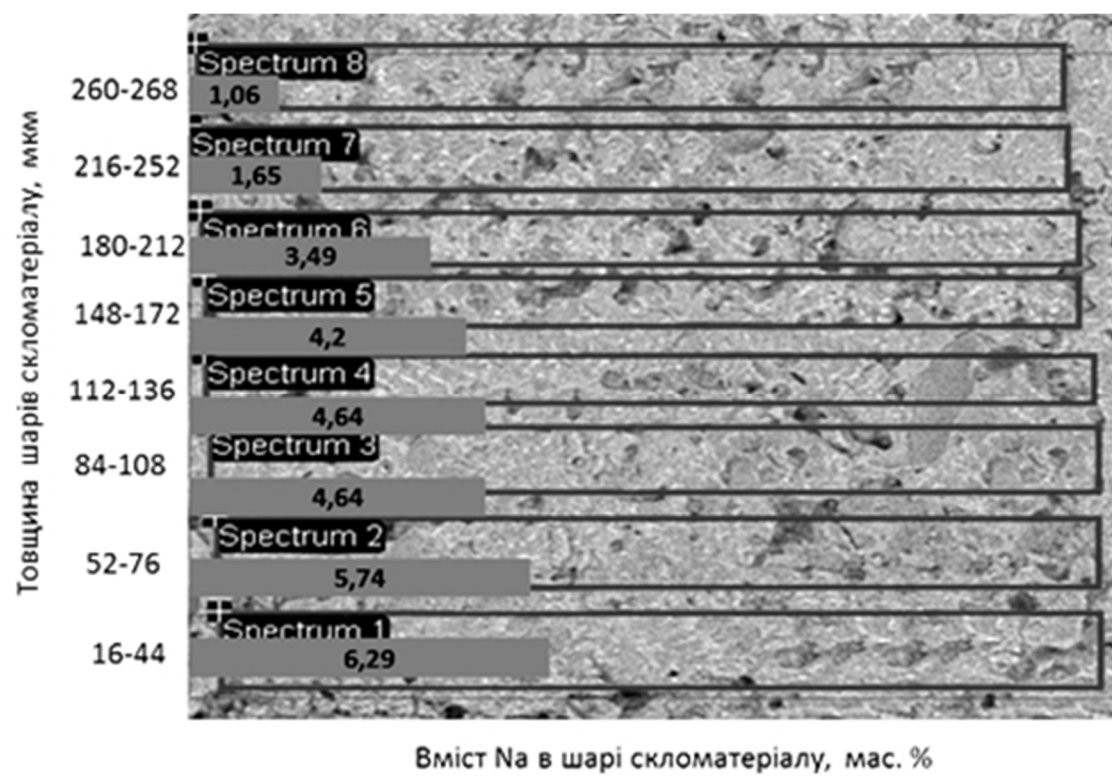
Загалом при дослідженні зміни вмісту елементів вглиб зразку спостерігається стрімке зменшення вмісту іонів натрію в структурі. При цьому повного заміщення іонами натрію іонів літію для дослідних матеріалів не досягається. Це явище пояснюється тим, що частина іонів, які обмінюються, містяться в «пастках», недоступних для обміну. Загалом ступінь обміну іонів у поверхневому шарі скла зростає зі збільшенням температури та тривалості іонообмінної обробки. Варто зазначити, що вміст компонентів у складі склокристалічних матеріалів СП–10 та СЛ–12 приведено до 100 % без урахування у їхньому складі оксиду літію та бору, які за цим методом встановити неможливо.

Дослідження структури СЛ–12 та СП–10 дало змогу встановити, що в ІЧ-спектрах матеріалів (рис. 3.14) спостерігаються широка смуга валентних коливань ( $\nu$ ) у діапазоні 900–1 200  $\text{cm}^{-1}$  із глибоким максимумом при 1050  $\text{cm}^{-1}$  та деформаційними при 470  $\text{cm}^{-1}$  коливаннями зв'язків  $\text{Si-O-Si}$  в складних силікатних аніонах та немістковими коливаннями  $-\text{Si-O} \dots \text{Me}^+$  з максимумом близько 1 005  $\text{cm}^{-1}$ .

Після іонообмінної обробки матеріалів унаслідок взаємодії оксидів силіцію та натрію, незважаючи на збереження координації атомів силіцію стосовно кисню, безперервність кремнекисневого каркаса скла порушується через часткові обриви зв'язки  $\text{Si-O-Si}$ , що поєднують тетраедри між собою. Тому для дослідних матеріалів після іонообмінної обробки інтенсивність поглинання смуги з максимумами в діапазоні 1 030–1 100  $\text{cm}^{-1}$  є меншою, що свідчить про зменшення кількості зв'язків у кремнекисневому тетраедри  $[\text{SiO}_4]^4$ .



a



b

Рисунок 3.13 – Розподіл іонів Na<sup>+</sup> вглиб від поверхні зразків склокристалічних матеріалів СЛ-12 (а) та СП-10 (б) після іонообмінної обробки

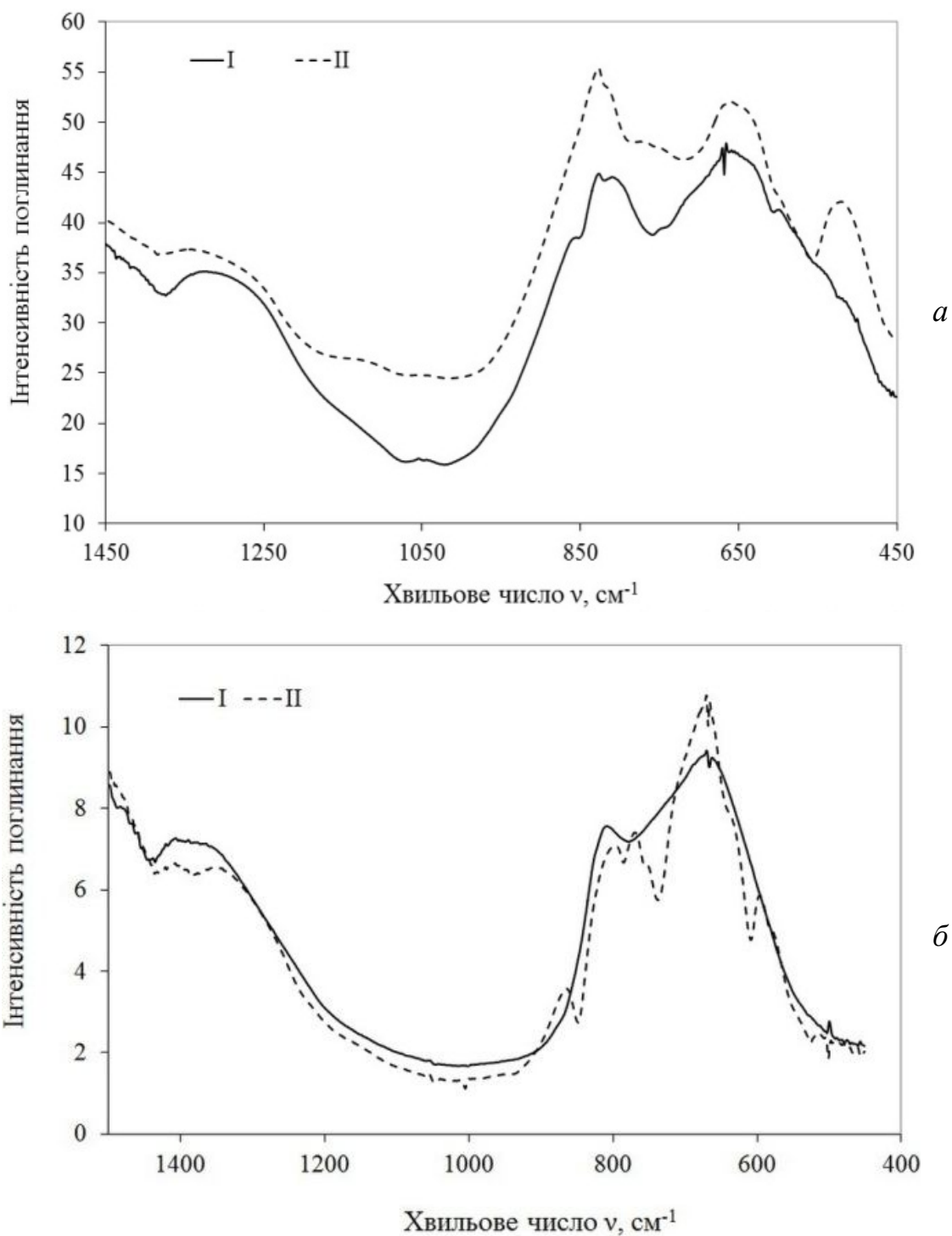


Рисунок 3.14 – ІЧ-спектри склокристалічних матеріалів  
 СЛ-12 (а) та СП-10 (б)  
 до (крива I) та після (крива II) іонообмінної обробки

Свідченням протікання процесу іонного обміну між іонами  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$  в поверхневих шарах матеріалів є поглиблення смуги в діапазоні коливань  $1\,005\text{--}1\,010\text{ cm}^{-1}$ , яка обумовлена коливаннями атомів у зв'язках  $\text{--Si--O--...Li}^+$  та поява значної кількості деформаційних коливань у діапазоні  $660\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , які належать до зв'язку  $\text{Si--O--Me}$  (Me – лужний

або лужноземельний метал). Найінтенсивніше коливання смуги з максимумами близько  $660\text{ см}^{-1}$ ,  $610\text{ см}^{-1}$  та  $530\text{ см}^{-1}$  спостерігаються для склокристалічного матеріалу СЛ–12; для СП–10 –  $660\text{ см}^{-1}$  та  $620\text{ см}^{-1}$ .

Також для матеріалів після іонного обміну спостерігається поява смуги поглинання при  $850\text{ см}^{-1}$ , яка властива ланцюговим силікатам обумовлені валентними симетричними коливаннями зв'язків O–Si–O. Це може бути пов'язано з формуванням і ростом зародків  $\beta$ -сподумену та метасилікату літію поблизу температури склування.

Підтвердженням цьому на ІЧ-спектрі матеріалу СЛ–12 є поява коливання груп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  при  $640\text{ см}^{-1}$  та поглибленням смуги при  $786\text{ см}^{-1}$ , характерним для дисилікату літію, та появою чіткої смуги при  $740\text{ см}^{-1}$ , характерної для  $\beta$ -сподумену. Для матеріалу СП–10 діапазон частот, властивих  $\beta$ -сподумену, звужується до  $750\text{--}760\text{ см}^{-1}$  при порівнянні з вихідним матеріалом, для якого фіксуються чіткі смуги поглинання  $\beta$ -сподумену при  $740\text{ см}^{-1}$  та  $780\text{ см}^{-1}$ . Також після іонообмінного зміцнення зникає смуга  $\beta$ -сподумену при  $580\text{ см}^{-1}$ . Різниця в характері структури дослідних матеріалів після іонообмінної обробки пояснюється їхньою здатністю до формування зародків кристалів при температурі склування. При цьому для матеріалу СЛ–12 вказаний процес перебігає з більшою інтенсивністю внаслідок наявності широкого діапазону фазового розподілення за рахунок несумісності груп  $[\text{PO}_3]^{n-}$ ,  $[\text{ZnO}_4]$  та  $[\text{VO}_4]$ .

Для дослідних матеріалів СП–10 та СЛ–12 після іонообмінного зміцнення поглиблюється смуги поглинання при  $1380\text{ см}^{-1}$  та  $1420\text{ см}^{-1}$ , відповідно, які є характерними для зв'язків P=O. Це може вказувати на зміну періоду ідентичності від двох – для ланцюгів з вмістом літію, до трьох – для ланцюгів з вмістом натрію. Також матеріалу СП–10 властива смуга поглинання груп  $[\text{PO}_3]^{n-}$  (зв'язки  $\nu_s$  P–O–P) при  $820\text{ см}^{-1}$ , яка зберігається й після іонообмінного зміцнення завдяки збільшенню вмісту у складі матеріалу оксиду фосфору до 3 мас. %.

Показники механічних властивостей для склокристалічних матеріалів СЛ12–3 та СП10–3, зміцнених у парах над розплавом  $\text{NaNO}_3$  впродовж однієї та двох годин, відповідно, зростають, однак із різною інтенсивністю (табл. 3.25). Менший приріст твердості за Віккерсом для склокристалічного матеріалу СП10–3 може бути пов'язаний з вмістом у його складі оксиду літію 7 мас. %. Для матеріалів з іонами літію, що обмінюються в поверхневому шарі, збільшення твердості є обмеженим. Також вказаний процес зниження міцності може залежати й від

блокувального ефекту катіонів лужноземельних металів. Варто зазначити, що високий вміст оксиду літію у стеклах може призвести до спільного руху великих структурних одиниць після іонообмінної обробки, вигину й спотворення або навіть часткового розриву зв'язків Si–O–Si, а також деформації кута зв'язку Si–O–Si. Це може позначитися на зниженні механічних властивостей скломатеріалів.

Таблиця 3.25 – Механічні властивості склокристалічних матеріалів до та після іонообмінної обробки

Зразки	Механічні властивості склокристалічних матеріалів					
	до обробки			після іонообмінної обробки		
	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$HV$ , ГПа	$\sigma_{cm}$ , МПа	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$HV$ , ГПа	$\sigma_{cm}$ , МПа
СЛ–12	3,10	8,74	650	3,25	11,5	810
СП–10	3,40	8,90	750	3,50	10,8	820

Для склокристалічного матеріалу СЛ12–3 забезпечення вмісту оксиду літію у кількості 15 мас. % дає змогу підвищити твердість за Віккерсом, міцність на стиск після іонообмінної обробки в парах NaNO<sub>3</sub> впродовж 1 години.

Зміцнення розроблених склокристалічних літійалюмосилікатних матеріалів шляхом низькотемпературного іонного обміну дає змогу суттєво підвищити їхні механічні властивості при збереженні високих експлуатаційних характеристик вихідних ситалів.

при розробці склокристалічних матеріалів у системі LAS як бронееlementів, можна стверджувати, що іонообмінне зміцнення, яке включає обробку над розплавом нітрату натрію для склокристалічного матеріалу на основі дисилікату літію та обробки над розплавом нітрату натрію для склокристалічного матеріалу на основі β-сподумену забезпечує збільшення механічних властивостей матеріалу ( $K_{1C} = 3,25$  МПа·м<sup>0,5</sup>;  $3,50$  МПа·м<sup>0,5</sup>;  $HV = 1080$  ГПа;  $1150$  ГПа;  $\sigma_{cm} = 810$  МПа;  $820$  МПа) при збереженні основних експлуатаційних властивостей на рівні параметрів вихідного матеріалу.

Це дозволить підвищити конкурентоспроможність вітчизняних захисних бронееlementів на світовому ринку.

### 3.6.2 Зміцнення склокристалічних матеріалів шляхом армування дисперсними частинками

Важливими показниками ударостійкості матеріалів є їхня твердість, міцність та показник тріщиностійкості. Тріщиностійкість і механічна міцність склокераміки можуть бути значно підвищені внаслідок використання низки технологічних прийомів, а саме:

– при реалізації технології склокерамічних матеріалів – шляхом спрямованої орієнтації високоміцних кристалів, яка досягається у процесі кристалізації стекол систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  внаслідок створення градієнта температур;

– при використанні технології композиційних матеріалів – армуванням ситалів «вусами» або волокнами  $\text{SiC}$ , керамічними ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) або металевими (титан, сталь) дисперсними частинками.

Так, додавання діоксиду цирконію до ситалів дає змогу підвищити міцність на вигин до 600–900 МПа.

Існує два принципово різних підходи до вирішення проблеми зниження схильності до руйнування при «до критичних» навантаженнях. Перший полягає у створенні такої структури матеріалу, яка включала б елементи, що перешкоджають поширенню тріщини, змінюють її траєкторію або затуплюють (блокують) вершину тріщини, знижуючи в такий спосіб концентрацію напруги. Так, підвищення тріщиностійкості при введенні  $\text{ZrO}_2$  до складу склокристалічних матеріалів пояснюється трансформаційним зміцненням скломатриці шляхом контрольованого переходу  $\text{ZrO}_2$  із тетрагональної фази в моноклінну, який супроводжується збільшенням об'єму на 3 об. %. У результаті мікророзтріскування скломатриці відбувається підвищення її міцності завдяки відхиленню та розгалуженню (біфуркації) тріщин, які розвиваються. Контроль цього мікророзтріскування здійснюється завдяки стабілізації частини діоксиду цирконію в тетрагональній модифікації оксидом ітрію.

Відомий керамічний матеріал Y-TZP (Yttrium-Tetragonal Zirconia Polycrystal), який успішно використовується при виробництві вогнетривів, технічної кераміки та стоматології, з вмістом 2–3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  складається зі 100 % дрібних метастабільних тетрагональних частинок. При термічній обробці матеріалу  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  (1 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) в інтервалі температур 720–1 740 К спостерігаються тверді розчини на основі діоксиду цирконію тетрагональної фази від 11 % до 74 % та моноклінної фази

від 26 % до 89 %. Саме завдяки здатності перетворення тетрагональної фази  $ZrO_2$  в моноклінну (*t-t перехід*) оксид цирконію характеризується рекордно високими для оксидних матеріалів міцністю на вигин і ударною в'язкістю.

Другий шлях полягає у розсіювання енергії поблизу вершини тріщини, так званий «ефект екранування напруг». Процеси, що перешкоджають поширенню тріщини, включають її взаємодію з межами розділу фаз і порами. Межі можуть сприяти обмеженню росту тріщини до критичного розміру, а також переорієнтувати й гальмувати її поширення. У цьому плані перспективним є введення добавок, які працюють за принципом «другої фази» або утворюють в прикордонній ділянці субструктури, що перешкоджають її подальшому поширенню. У багатофазних матеріалах мікротріщинувата структура, яка обумовлена дрібним розміром зерна, перешкоджає росту зерен основної фази іншою фазою, що може сприяти підвищенню критичного коефіцієнту інтенсивності напруг. Так, формування твердих розчинів  $SiC-AlN$ , які утворюються на границях зерен карбіду кремнію та нітриду алюмінію, підвищують щільність і тріщиностійкість кераміки на основі  $SiC$ .

Відомо, що пластинчасті кристали  $SiC$  не є ефективною перешкодою поширення тріщини при транскристалітному механізмі руйнування. При введенні  $SiC$  до склокераміки спостерігається наявність дрібних сферичних форм, які затуплені оплавленою склофазою. Це призводить до того, що зміцнювальний ефект через відхилення тріщини буде мінімальним, і єдиним механізмом підвищення міцності склокераміки є пружне об'ємне зміщення (яке можна охарактеризувати як «пінінг») тріщини.

Однак використання  $SiC$  при одержанні композиційних склокерамічних матеріалів в умовах дії високих температур в атмосфері кисню обмежується здатністю  $SiC$  до пасивного й активного окиснення. У кисневому середовищі повітря на поверхні  $SiC$  при високій температурі утворюється тонкий, щільний поверхневий шар  $SiO_2$ , який є аморфним, а потім (залежно від умов) плівка може кристалізуватися. Для чистого  $SiO_2$  при температурі вище  $1\ 200\ ^\circ C$  стабільною фазою є кристаболіт. Окиснення відбувається не тільки прямою дифузією кислот у воді з утворенням  $SiO_2$ , але й зворотною дифузією катіонів металів від меж кристалічної фази та їхньої подальшої реакції з частиною утвореного  $SiO_2$ .

Переваги склокерамічної (ситалової) матриці на основі алюмосилікатних стекол полягають у тому, що формування заготовки

композиційного матеріалу відбувається при порівняно низьких температурах, що зменшує вірогідність зниження міцності внаслідок окиснення SiC. При термічній обробці в скломатриці відбувається направлена кристалізація, яка призводить до значного підвищення температури деформації матеріалу під навантаженням, а в кінцевому випадку – до підвищення робочих температур композиційних матеріалів. При контакті з киснем окисного середовища ( $T > 800$  °C) у дефектах і на поверхні матеріалу SiC утворюється захисний шар SiO<sub>2</sub>, який призводить до заліковування тріщин, підвищення тріщиностійкості композита й додаткового захисту SiC від окиснення при підвищенні температури. У процесі вивчення мікроструктури поверхні розділу волокно/матриця встановлено наявність тонкого вуглецевого шару типового для склокерамічних композитів, зміцнених волокнами SiC. Визначено, що деградація міжповерхневого шару відбувається в інтервалі низьких температур (700–800 °C), при яких, утворений у процесі виготовлення матеріалу, збагачений вуглецем шар, окиснюється та зникає, залишаючи порожнечу між волокнами й матрицею, які були зв'язані ізольованими збагаченими кремнієм мітками. Після термообробки при більш високих температурах (1 000–1 200 °C) термічні властивості матеріалу зберігаються або навіть покращуються за рахунок наявності товстого міжповерхневого шару.

Забезпечення високої ударостійкості композиційних матеріалів на основі алюмосилікатних ситалів реалізується шляхом структурної перебудови завдяки забезпеченню процесу фазового розділу з подальшою тонкодисперсною орієнтованою кристалізацією аморфної матриці та її армуванням частками ZrO<sub>2</sub> та SiC з утворенням зміцненої кристалічної структури при низькотемпературній термічній обробці. Саме при низькотемпературній кристалізації скло автоматично «обирає» першими ті метастабільні кристалічні фази, які найлегше змочуються склом, і, як наслідок, найміцніше зв'язані зі склом. При тривалих високотемпературних витримках відбувається перекристалізація в стабільні фази, наявність яких достеменно зможе забезпечити необхідні функціональні властивості склокристалічних матеріалів.

Важливим фактором у створенні композиційних матеріалів, що складаються з рідкої та твердої фаз, є забезпечення найщільнішого пакування твердих частинок у заданому об'ємі. Встановлено, що найщільнішого пакування досягаються для змінних зернових складів, у яких не містяться близькі за розміром фракції.



Реалізація вказаних технологічних прийомів дозволить значно підвищити ударостійкість композиційних матеріалів на основі алюмосилікатної склокераміки.

Як основа при розробці композиційних матеріалів були обрані дослідні стекла, які було синтезовано в системах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS) (стекла серії СЛ та СП),  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (MAS) (стекла серії КСК) у зоні високоміцних кристалічних фаз: стекла серії СЛ у зоні кристалізації дисилікату літію, стекла серії СП – сподумену; стекла серії КСК – муліту.

За результатами дослідження взаємозв'язку структури з експлуатаційними властивостями для розробки композиційних матеріалів як матрицю було обрано стекла СЛ–9, СП–10, КСК–10 із визначеним вмістом фазоутворюючих компонентів, каталізаторів кристалізації та модифікуючих добавок (табл. 3.16, 3.23).

Дослідження структури стекол після термічної обробки дало змогу встановити, що алюмосилікатним стеколам СЛ–9 та СП–10 властивий перебіг процесу об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з формуванням кристалів дисилікату літію та  $\beta$ -сподумену у кількості 80 об. %, відповідно, в умовах низькотемпературної короткотривалої двостадійної термічної обробки при температурах на першій стадії (I ст.) 600 °C та 530 °C, відповідно, впродовж 2 годин та на другій стадії (II ст.) – 900 °C та 850 °C упродовж 1,5 годин та 2,0 годин, відповідно. Для забезпечення збереження цілісності структури матеріалу СЛ–12, який характеризується підвищеним ТКЛР, проводили попередній відпал матеріалу при температурі  $T_v = 450$  °C упродовж 0,5 години.

Для зразку КСК–10 як первинна кристалічна фаза низькотемпературної кристалізації при вказаних температурах в інтервалі температур 850–900 °C спостерігаються тверді розчини зі структурою кварцу. Формування твердих розчинів на основі  $\alpha$ -кордіериту відбувається завдяки хімічній взаємодії шпінелі та  $\alpha$ -кристобаліту при температурах вище 1 000 °C. Для скла КСК–10 формування ситалізованої структури на основі твердих розчинів муліту у загальній кількості 80 об. % спостерігається в умовах двостадійної термічної обробки (I ст. – 850 °C та II ст. – 1 150 °C, упродовж 5 годин на кожній стадії). Формування високоміцної орієнтованої структури розроблених склокристалічних матеріалів дає змогу забезпечити їхні високі механічні та термічні властивості та низьку щільність (табл. 3.26).

Таблиця 3.26 – Фізико-хімічні властивості склокристалічних матеріалів та наповнювачів

Дослідні матеріали	Властивості			
	$\alpha \cdot 10^7$ , град <sup>-1</sup>	<i>HV</i> , ГПа	<i>K<sub>1C</sub></i> , МПа·м <sup>1/2</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
СЛ-9	90,00	8,82	3,15	2,40
СП-10	21,50	8,90	3,40	2,45
КСК-10	54,00	10,40	3,50	2,80
SiC	40,00	22,3–22,4	3,0–5,23	3,12–3,28
Y-TZP	50,00–60,00	12,00	9,00–10,00	6,00

Високі механічні та термічні властивості  $\alpha$ -SiC (табл. 3.26, табл. 3.27) та ZrO<sub>2</sub> стабілізованого Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y-ZrO<sub>2</sub>) (табл. 3.26) дають змогу використовувати їх при розробці високоміцних ситалів.

Таблиця 3.27 – Властивості відомих склокерамічних та керамічних бронематеріалів

Матеріал, основна кристалічна фаза		Модуль пружності, ГПа	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Швидкість звукової хвилі, м/с	Твердість, МПа
Склокераміка	дисилікат літію	94	2,35–2,45	~6,000	<i>H</i> = 6800
	сподумен	88–104	2,40–2,45	–	<i>HK</i> = 535–580
	кордієрит	105–150	2,70–3,10	–	<i>HK</i> = 608–1 100
	анортит	140	2,58–2,70	–	<i>H</i> = 9 300–10 000
Оксид алюмінію (99 мас. %)		375	3,92	9,580	<i>HV</i> = 17 200
Нітрид алюмінію		330	3,30	10,000	<i>HV</i> = 11 000
Карбід кремнію	SSS	400	3,20	~11,010	<i>HV</i> = 28 000
	HS	370	3,20	~10,000	<i>HV</i> = 27 000
Карбід бору		450	2,50	13,420	<i>HV</i> = 48 000

На основі алюмосилікатної склокераміки та наповнювачів – карбиду кремнію (КК) та діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм (ДЦ), були отримані композиційні матеріали з маркуванням СЛ-9-КК, СП-10-КК, КСК-10-КК, СЛ-9-ДЦ, СП-10-ДЦ та КСК-10-ДЦ.

Фазовий склад  $\alpha$ -SiC, наповнювача за даними рентгенофазового аналізу, представлений переважно гексагональними зернами політипів 4H – SiC, 6H – SiC та ромбодрічними зернами політипу 15R та незначним вмістом вуглецю (рис. 3.14). Введення цього наповнювача дасть змогу підвищити механічні властивості композитів зважаючи на те, що міцність кераміки на основі  $\alpha$ -SiC із пластинчастими гексагональними зернами приблизно в два рази вище, ніж у матеріалу з рівноосьовими зернами.

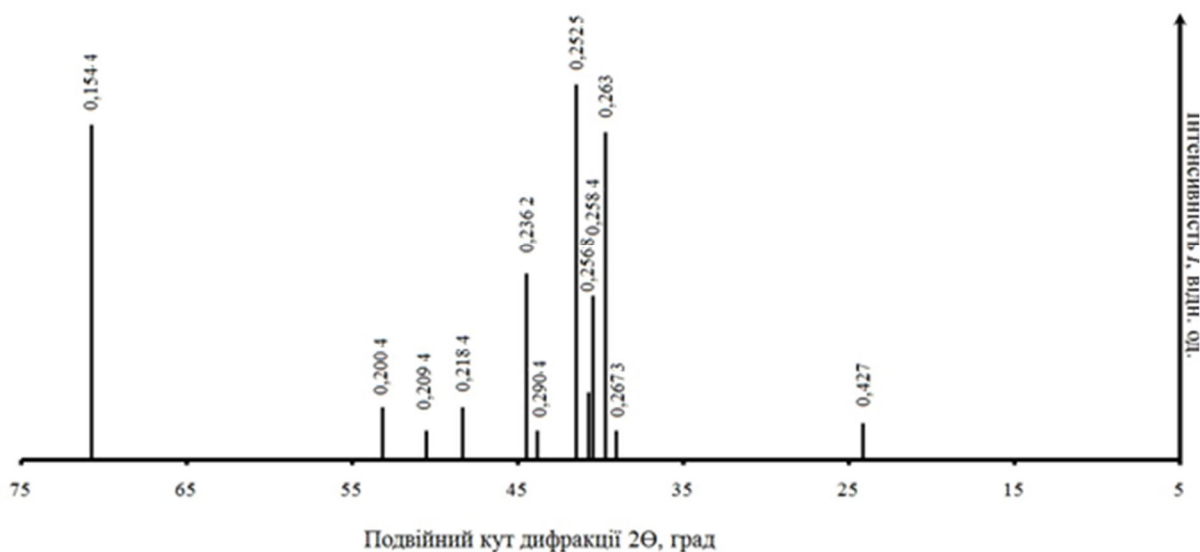
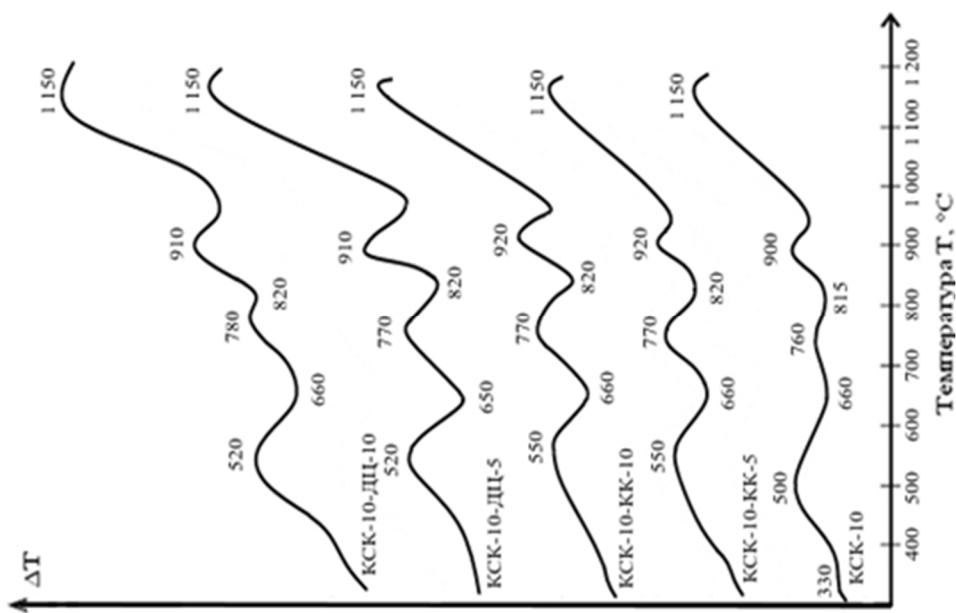
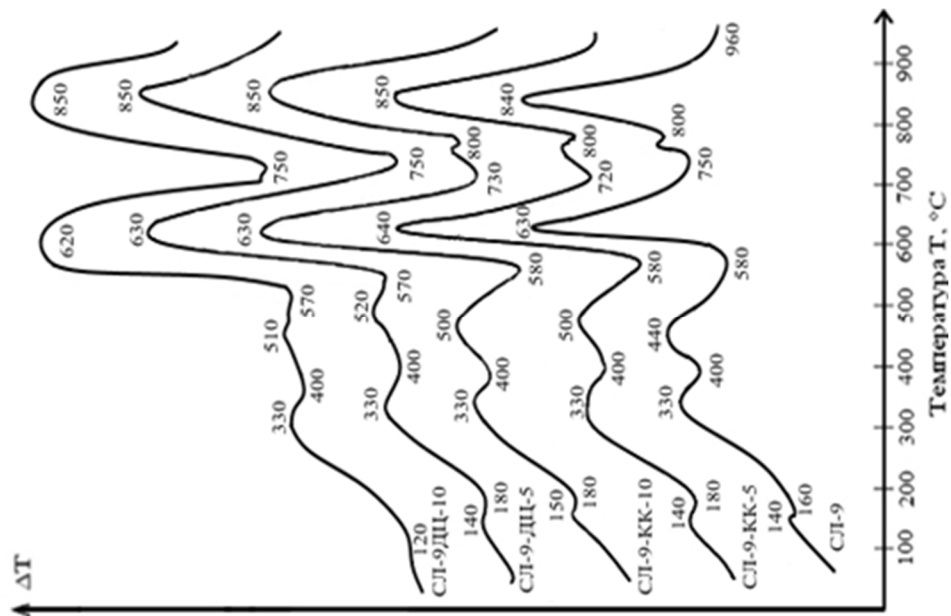
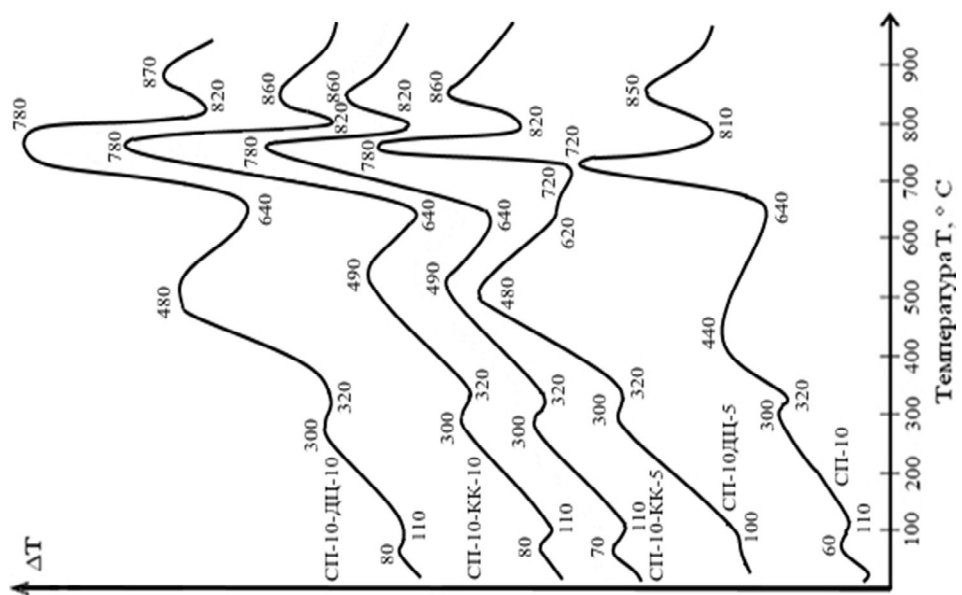


Рисунок 3.14 – Рентгенофазовий аналіз  $\alpha$ -SiC

Відомо, що при термічній обробці порошку  $\alpha$ -SiC спостерігаються ендоефект при температурі 850 °C із подальшою появою екзоэффекту на термограмі, який свідчить про перебіг інтенсивного процесу окиснення  $\alpha$ -SiC. Втрати маси зразків при температурах 480 °C та 720 °C пов'язані з вигоранням вуглецю, що підтверджується екзоэффектами на термограмах.

Для композиційних матеріалів наявність у їхньому складі туготопких наповнювачів  $\alpha$ -SiC та  $ZrO_2$  незначно зміщує піки екзоэффектів як результату появи перших кристалічних фаз на термограмах у зону більш високих температур. При підвищенні температури до температур появи основних кристалічних фаз вказаного процесу не спостерігається. Введення діоксиду цирконію, як каталізатора кристалізації, є додатковим чинником збільшення як кількості, так і розміру кристалів. Високі та вузькі піки екзоэффектів на термограмах матеріалів СЛ-9-ДЦ-5 (рис. 3.15, а), СП-10-ДЦ-5 (рис. 3.15, б) та КСК-10-ДЦ-5 (рис. 3.15, в) свідчать про формування тонкодисперсної структури з подальшим перебігом об'ємної кристалізації при підвищенні температури з більшою інтенсивністю, ніж вихідні стекла (рис. 3.15, а-в).

При введенні 10 мас. % діоксиду цирконію до складу композиційних матеріалів піки екзоэффектів стають більш пологими, що може свідчити про збільшення розміру кристалів та може призвести до розміщення структури.



a

б

в

Рисунок 3.15 – Термограми дослідних композиційних матеріалів серій: а – СЛ; б – СП; в – КСК

Для композиційних матеріалів із вмістом  $\alpha$ -SiC 5 мас. % СЛ-9-КК-5 (рис. 3.15, а), СП-10-КК-5 (рис. 3.15, б) та КСК-10-КК-5 (рис. 3.15, в) та 10 мас. % СЛ-9-КК-10 (рис. 3.15, а), СП-10-КК-10 (рис. 3.15, б) та КСК-10-КК-10 (рис. 3.15, в) спостерігається подібна тенденція збільшення об'єму основної кристалічної фази до 85 об. % порівняно з вихідними склокристалічними матеріалами. Однак при цьому структура композитів із вмістом 10 мас. % карбиду кремнію є тонкодисперсною – для цих матеріалів спостерігаються різні криві термограми.

Дослідження структури композиційних матеріалів СЛ-9-КК-10 (рис. 3.16, а), СП-10-КК-10 (рис. 3.16, б) дало змогу встановити наявність щільного пакування дрібних стовбчастих призматичних кристалів дисилікату літію та  $\beta$ -сподумену відповідно та структури матеріалу КСК-10-КК-10 (рис. 3.16, в) – короткопризматичних кристалів муліту, які довільно орієнтовані та зміцнюють структуру. Наявність зерен  $\alpha$ -SiC розміром  $\approx 90$  мкм із затупленими кінцями, які оплавлено склофазою у структурі композиту сприяють блокуванню тріщини шляхом її відхилення або розгалуження, що дасть змогу значно підвищити міцність матеріалу.

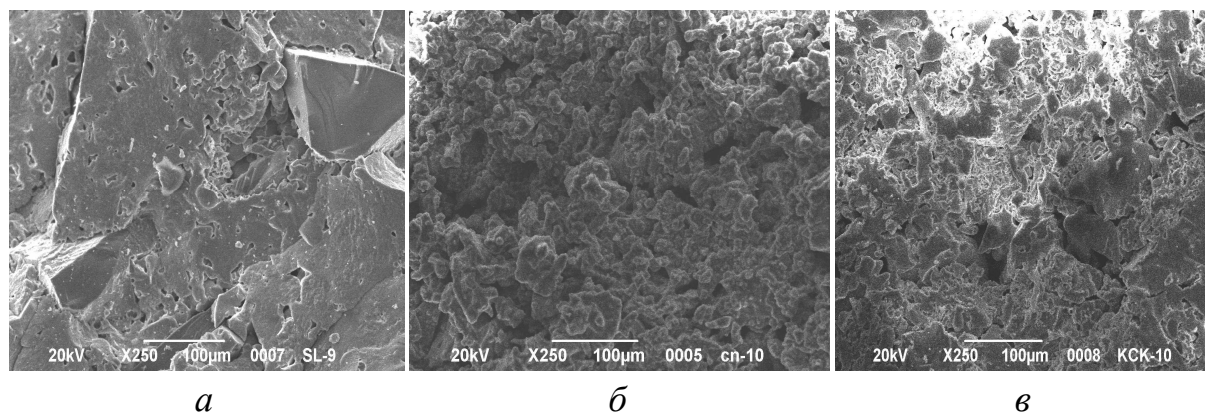


Рисунок 3.16 – Структура композиційних матеріалів:  
 а – СЛ-9-КК-10; б – СП-10-КК-10; в – КСК-10-КК-10

Механічні властивості композиційних матеріалів із вмістом 5 мас. % та 10 мас. % наповнювачів загалом зростають, однак, із різною інтенсивністю (рис. 3.17). Найбільший приріст в'язкості руйнування ( $K_{1C}$ ) спостерігається для композиційного матеріалу СЛ-9-ДЦ-5 із вмістом 5 мас. % діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм. Введення 10 мас. % вказаного наповнювача до складу СЛ-9-ДЦ-10, СП-10-ДЦ-10 та КСК-10-ДЦ-10 різко знижує показники  $K_{1C}$  та твердість за Віккерсом ( $HV$ ), особливо для останнього матеріалу, внаслідок інтенсифікації росту кристалів муліту діоксидом цирконію в умовах тривалої термообробки при 1 150 °С.

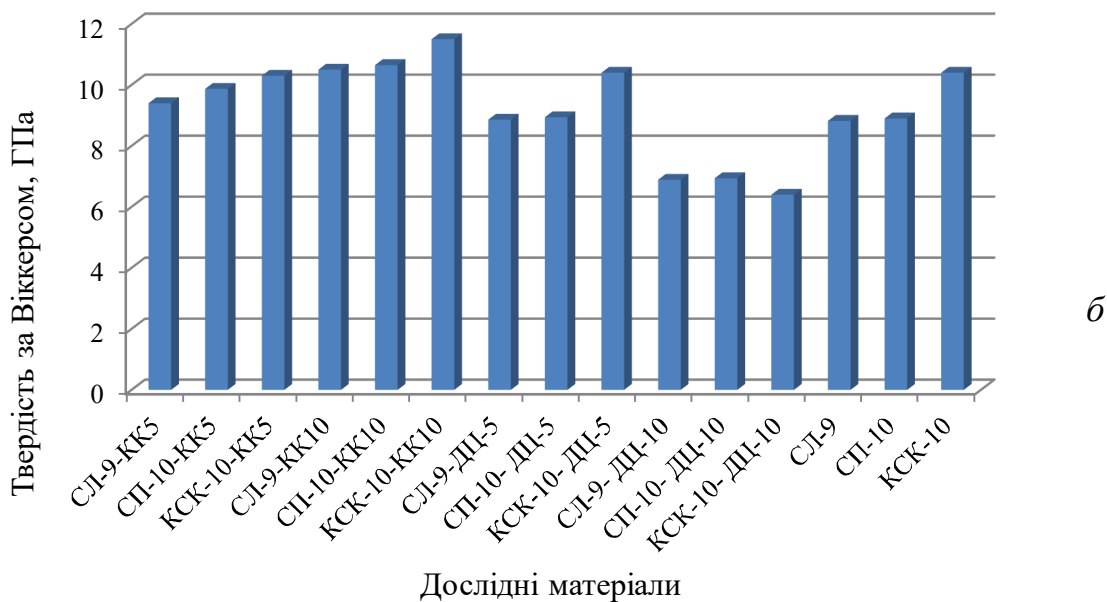
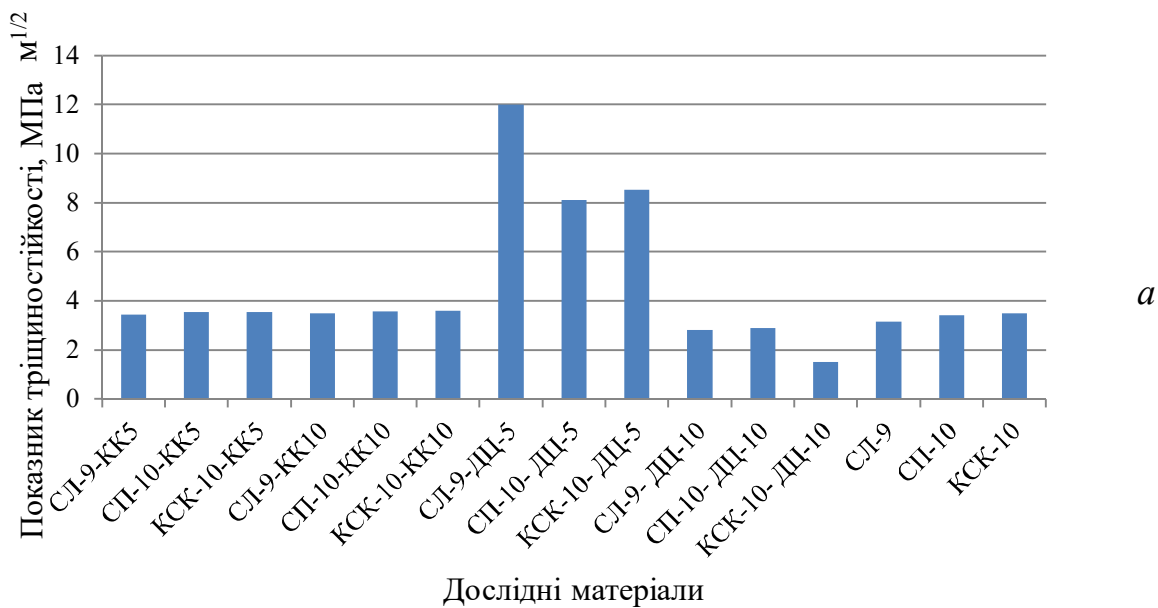


Рисунок 3.17 – Механічні властивості композиційних матеріалів:  
 $a$  –  $K_{1C}$ , МПа·м<sup>1/2</sup>;  $b$  –  $HV$ , ГПа

Для композиційних матеріалів із вмістом карбиду кремнію показник  $K_{1C}$  підвищується незначною мірою, тоді як  $HV$  зростає зі значною інтенсивністю з підвищенням вмісту наповнювача  $\alpha$ -SiC від 5 мас. % до 10 мас. %. Отже, введення до складу композиційних матеріалів 5 мас. % діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм, є важливим чинником підвищення їхньої тріщиностійкості. При введенні 5 мас. % та 10 мас. % карбиду кремнію спостерігається підвищення твердості розроблених композиційних матеріалів.

Серед розроблених матеріалів найвищими показниками ударної в'язкості характеризується склад КСК–10–КК10 (6,0 кДж/м<sup>2</sup>), для складів СЛ–9–КК10 і СП–10–КК10 вказаний показник дещо знижується та становить близько 5,7 кДж/м<sup>2</sup>. При введенні діоксиду цирконію внаслідок незначного приросту твердості ударна в'язкість для складів КСК–10–ДЦ5, СЛ–9–ДЦ5 та СП–10–ДЦ5 є дещо нижчою та становить відповідно 5,8 кДж/м<sup>2</sup>, 5,6 кДж/м<sup>2</sup> та 5,6 кДж/м<sup>2</sup>, відповідно.

Отже, встановлено, що висока ударостійкість композиційних матеріалів забезпечується шляхом:

- забезпечення щільно упакованої структури матеріалу через наявність фракцій не більше 125 мкм  $\approx$  70 об. %, не більше 63 мкм – 15 об. %, не більше 25 мкм – 15 об. %.

- формування тонкодисперсної орієнтованої взаємопроникної ситалізованої структури матеріалу з наявністю високоміцних кристалічних фаз дисилікату літію або  $\beta$ -сподумену або  $\alpha$ -кордієриту у кількості близько 85 об. % в умовах низькотемпературної термічної обробки;

- блокування тріщин та підвищення твердості внаслідок структурної перебудови матеріалу з додаванням 5 мас. % оксиду цирконію, стабілізованого ітрієм, або 10 мас. % карбїду кремнію при формуванні композита.

### 3.7 Оцінка ударостійкості захисних матеріалів

Останніми десятиліттями керамічні матеріали в все більше застосовуються в складі композитної броні для захисту особового складу та військової техніки. Це обумовлено комплексом унікальних властивостей керамічних матеріалів – низькою щільністю (в 2–3 рази нижче, ніж у сталі), високою твердістю (в 1,5 рази вище, ніж у сталі), високим модулем пружності, достатньою міцністю, для окремих видів броні – радіопрозорий. До того ж найуспішніше, порівнюючи з металами, кераміка використовується для бронезахисту від найважчих видів впливу – бронебійних куль і снарядів.

Однак, функціональною ефективністю керамічних матеріалів вони характеризуються значними недоліками, зокрема високою вартістю, значною вагою конструкції та складністю технологічного процесу виробництва.

На сьогодні в Україні науково-технологічні розробки щодо елементів бронезахисту за наявності наукових розробок із матеріалознавства, сировинної бази та існуючих підприємств проводяться в недостатньому об'ємі.

Водночас широкого використання набувають захисні склокристалічні матеріали – ситали, які були вперше синтезовані американським дослідником С. Д. Стоокей (компанія *Corning Glass Works*) у 1953 році. Численні дослідження, проведені за останні шість десятиріч у різних країнах, дали змогу досягнути суттєвих теоретичних і практичних успіхів у технології виробництва ситалів і сформуванню нових напрямів матеріалознавства.

Виконуючи роль дробильно-відхильного шару у складі композитної броні, керамічні та склокристалічні матеріали дозволяють знизити її вагу та підвищити ефективність бронезахисту. Підвищення ефективності композитної броні з використанням керамічних матеріалів здебільшого обумовлено оптимальним поєднанням дроблячого керамічного шару й енергопоглинальної підкладки з матеріалів – сталі, алюмінію, титану, скла й органічних полімерів.

### 3.7.1 Емпіричні критерії оцінки бронезахисту керамічних та склокристалічних матеріалів

Високотверда перешкода кінцевої товщини під час дроблення серцевини руйнується сама. Зона руйнування може мати різну форму: циліндр, усічений конус тощо. Після руйнування перешкоди продовжує рухатися не куля масою  $M$  і швидкістю  $V$ , а потік уламків кулі та броні масою  $M_\phi$  і середньою швидкістю  $V_\phi$ . Особливість цього явища у тому, що кінетична енергія потоку уламків  $E_\phi$  менше, ніж кінетична енергія кулі  $E$ .

Величина  $M_\phi$  визначається обсягом зруйнованої зони, яка зазвичай має форму усіченого конуса з кутом при вершині  $2\alpha$ . Залучена в рух потоку уламків маса шару, що руйнується (дробить), залежить від радіуса кулі  $R$  і величини кута  $\alpha$ .

Отже, дробильний ефект полягає у рівномірному розподілі зусиль, сприйнятих бронею, на велику площу контакту, а також у поглинанні частини енергії кулі шляхом руйнування перешкоди та залучення зруйнованого об'єму дробильного шару в рух. Кінетична енергія потоку уламків в цьому випадку менше вихідної енергії кулі на величину  $\Delta E = E - E_\phi$ .



Систематичні дослідження А. Б. Сінані, Г. С. Пугачова показали, що в загальному балансі енергії, витраченої на пробиття пластини з кераміки, власне процес її крихкого фрагментування становить 2–3 %, решта пов'язана з кінетичною енергією уламків, що розлітаються (40–45 %) і деформацією ударника (45–50 %). Незважаючи на малу частку енергії, пов'язаної з руйнуванням самої перешкоди, саме її властивості багато в чому визначають перебіг процесу пробиття.

З аналізу результатів численних експериментів випливає, що чим більше твердість, модуль пружності та міцність кераміки, тим ефективніше відбувається руйнування кулі.

Уперше вимоги до придатності матеріалу як бронезахисного були запропоновані Ж. Ж. Стігліцем у вигляді емпіричного критерію за виразом:

$$M = E \cdot HK / \rho, \quad (3.4)$$

де  $E$  – модуль пружності;

$HK$  – твердість за Кнупом;

$\rho$  – щільність.

При цьому були зроблені такі обмеження за властивостями:  $E \geq 280$  ГПа,  $HK \geq 20$  ГПа і  $\rho \leq 3\,000$  кг/м<sup>3</sup>. Зі збільшенням параметра  $M$  ударостійкість кераміки зростає.

Більш виразну залежність від параметра  $K_{1C}$  демонструє розрахунковий критерій здатності керамічних бронезахисних матеріалів до розсіювання й поглинання кінетичної енергії ударника ( $D$ ), запропонований В. С. Нешпором, Г. П. Зайцевим, А. Л. Майстренко:

$$D = (0,36 \cdot HV \cdot Cl \cdot E) / (K_{1C})^2, \quad (3.5)$$

де  $HV$  – твердість за Віккерсом, ГПа;

$Cl$  – швидкість поширення акустичних хвиль, м/с;

$E$  – модуль пружності, ГПа;

$K_{1C}$  – критичний коефіцієнт інтенсивності напружень, МПа·м<sup>0,5</sup>.

Використовуючи отриману залежність, автори розрахунковим шляхом визначили групу керамічних матеріалів, перспективних для використання як ударотривких перешкод.

Більш виразну динаміку зміни демонструє показник крихкості  $B$ , який можна розрахувати за формулою:

$$B = HV/K_{1C}, \quad (3.6)$$

де  $HV$  – твердість за Віккерсом, МПа;

$K_{1C}$  – в'язкість руйнування, МПа·м<sup>0,5</sup>.

Питання вибору того чи іншого керамічного матеріалу в складі композиту для бронезахисту, поряд із технічними й технологічними якостями виробів із цього матеріалу (форма та розміри конструкційної збірки), передбачає також і вартість бронезахисту.

Для порівняння масогабаритних характеристик, еквівалентних за своєю ефективністю матеріалів, науковцем А. Б. Сінані встановлена залежність:

$$P_i = \sqrt{\frac{\rho k_i}{\rho k_0}}, \quad (3.7)$$

$$h_i = \sqrt{\frac{\rho k_0}{\rho k_i}}, \quad (3.8)$$

де  $P_i = \rho k_i \cdot h_i$ ,  $P_o = \rho k_o \cdot h_o$  – поверхневі щільності певного матеріалу й матеріалу, обраного як еталонний;

$h_i$ ,  $h_o$  – товщини цих матеріалів.

З наведених виразів (3.7, 3.8) випливає, що матеріали з меншою щільністю переважають за масою, але мають великі габаритні розміри.

Отже, за співвідношенням «ціна/якість» корундовий матеріал є оптимальним, із чим і пов'язаний значний обсяг його застосування в бронезахисних композиціях.

Наведені вище емпіричні критерії бронестійкості кераміки враховують тільки частину зазначених властивостей матеріалу, а рекомендації вибору оптимальної кераміки за цими критеріями не збігаються. Для забезпечення живучості підкладка повинна мати достатню міцність і високий рівень дисипації енергії.

Єдиним методом об'єктивної оцінки бронестійкості й живучості захисних перешкод є балістичні випробування, однак їх використання досить коштовне та призводить до руйнування зразків. Тому при розробці бронезахисних матеріалів актуальним залишається пошук нових методів оцінки бронестійкості та живучості перешкоди, особливо без її руйнування.

Передумови використання акустичних методів для вирішення цього завдання:

– процес руйнування кераміки має хвильовий характер, пов'язаний з подвійним часом поширення пружної хвилі в товщині матеріалу;

– для оцінки бронестійкості кераміки використовують швидкість поширення поздовжньої пружної хвилі.

Для розширення наявних можливостей і підвищення ефективності, порівнюючи з традиційними, використовуються акустичні методи при прогнозуванні бронезахисних властивостей багаточарових конструкцій.

### 3.7.2 Розрахунок ударостійкості та крихкості матеріалів

Наступним етапом прогнозування бронестійкості матеріалів є розрахунок їхньої ударостійкості та крихкості.

Для розроблених склокристалічних матеріалів було розраховано емпіричний критерій  $M$ , числові значення якого перебувають у межах  $0,727-1,1 \text{ ГПа}^2 \cdot \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  та є вищими за відповідні значення для сталі, та нижчими ніж для керамічних матеріалів, запропонованих Ж. Ж. Стиглицем. Порівнюючи значення параметрів  $E$ ,  $\rho$  та  $M$  для розроблених матеріалів (табл. 3.28) та відомих (табл. 3.29), бачимо, що розроблені матеріали дещо програють за показником ударостійкості та превалюють за здатністю релаксувати напруги та розсіювати енергію удару, поряд із низькою щільністю. Дивлячись на залежності, встановлені А. Б. Сінані зі співавторами, слідує, що матеріали з меншою щільністю виграють за масою, але мають великі габаритні розміри. Цей факт є перевагою для об'ємних виробів багатопротильної конфігурації та недоліком для малогабаритних зразків.

Таблиця 3.28 – Механічні властивості дослідних склокристалічних матеріалів після двостадійної термічної обробки

Дослідні матеріали	$HV$ , ГПа	$HK$ , ГПа	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$E$ , ГПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$M$ , ГПа <sup>2</sup> ·м <sup>3</sup> ·кг <sup>-1</sup>	$B$
СЛ-9-ДЦ5	8,94	8,5	12,0	310	2 400	1,1	0,745
СП-10-ДЦ5	8,86	8,4	8,1	320	2 450	1,1	1,09
КСК-10-ДЦ5	10,4	10,0	8,5	240	2 800	0,857	1,22
АСК-5	10,0	9,5	4,2	200	2 750	0,727	2,38

Таблиця 3.29 – Порівняльна характеристика властивостей матеріалів для захисту бронетехніки

Матеріал	Властивості			
	$HK$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$M$ , ГПа <sup>2</sup> ·м <sup>3</sup> ·кг <sup>-1</sup>
Карбід бора (гарячепресований)	30	450	2 500	5,4
Оксид алюмінію (спечений)	16–18	340–390	3 800–3 900	1,8–1,9
Диборид титана (гарячепресований)	33	570	4 500	4,2
Карбід кремнію (самозв'язаний)	21	410	3 120	2,8
Сталь	3,5	210	7 800	0,1

Питання вибору того чи іншого керамічного матеріалу в складі композита для бронезахисту поряд з експлуатаційними й технологічними якостями виробів із цього матеріалу (здатність протистояти вихідному впливу, форма та розміри конструкційної збірки), передбачає також і вартість бронееlementів. Отже, за співвідношенням «ціна/якість» саме матеріали на основі корунду та алюмосилікатних системи є оптимальними для застосування в бронезахисних композиціях.

Розрахункові значення показнику крихкості  $B$  для вказаних склокристалічних матеріалів становлять 0,745–2,38 м<sup>1/2</sup>, що свідчить про їхню перспективність для використання як ударостійких перешкод, у складі бронеконкомпозитів, із найменшою крихкістю.

### 3.7.3 Оцінка ефективності бронематеріалу

Ефективність застосування склокераміки визначається тривалістю з моменту балістичного контакту до початку фрагментації кераміки.

Основні вимоги до надтвердої броньової склокераміки:

- висока динамічна міцність;
- низька щільність (велика товщина при заданій вазі);
- висока енергоємність у хвилі стиснення;
- акустичний контакт кераміки та підкладки.

Порівняльна оцінка розроблених ситалів та відомих представників керамічних бронематеріалів для захисту спеціального обладнання та техніки (табл. 3.30) дали змогу встановити, що за значеннями міцносних властивостей та світлопропусканням розроблений зміцнений прозорий ситал СЛ–12–3 поступається сапфіру практично лише твердістю.

Однак вагоме зниження щільності розробленого матеріалу порівняно з аналогічною пластиною на основі сапфіру дозволить суттєво знизити вагу бронееlementів уприблизно 1,7 рази при збереженні його захисних властивостей.

Таблиця 3.30 – Властивості ситалів та відомих керамічних матеріалів для броньового захисту

Властивість		Розроблені ударостійкі склокристалічні матеріали ХНУМГ ім. О. М. Бекетова		Відомі ударостійкі керамічні матеріали	
		Високоміцний СЛ-9-ДЦ-5	Прозорий СЛ-12-3	Керамтех, Україна	НТК «ІМК», Україна
				Корунд	Сапфір
Щільність, кг/м <sup>3</sup>		2 450	2 380	3 850	3 970
Модуль пружності, ГПа		380	315	360	344–386
Коефіцієнт інтенсивності напруг, МПа·м <sup>1/2</sup>		12,00	3,25	3,40	3,0–3,5
Твердість	за Кнупом	–	–	–	16,0–19,0
	за Віккерсом, ГПа	8,86	11,50	16,00	–
Коефіцієнт пропускання видимого світла, %		–	70	–	75–82
Температура синтезу, °С	Варка	1 350	1 270	2000	2040
	Термообробка, 1 стадія / 2 стадія	600/900	630/850		

Для високоміцного композиційного матеріалу СЛ-9-ДЦ-5 високе значення модуля пружності та в'язкості руйнування при низькій щільності дозволяє підвищити бронестійкість та ударостійкість захисних елементів.

Важливим аспектом ефективного впровадження розроблених скломатеріалів є їхня знижена вартість унаслідок зниження їхньої температури синтезу та спрощення технології. Зважаючи на високу вартість керамічних матеріалів, важливим аспектом при впровадженні розроблених склокристалічних матеріалів є забезпечення співвідношенням «ціна/якість» завдяки їхній вищій технологічності. Це дасть змогу підвищити конкурентоспроможність розроблених матеріалів для броньового захисту на світовому ринку.

### 3.7.4 Балістичні випробування склокристалічних матеріалів

У межах сумісних досліджень із представниками збройних сил України було визначено стійкість зразків серії СЛ до пробою кулями вогнепальної зброї за вимогами STANAG 4569 «Методи оцінки рівнів захисту бойових броньованих машин легкої категорії при ураженні боєприпасами кінетичної дії та уламками уламково-фугасних снарядів польової артилерії», який витримав обстріл гострокінцевою кулею БЗ патрона 7,62 мм × 39 мм зі сталеву термозміцненою серцевиною у сталевій оболонці гвинтівкового набою.

Науково-дослідною лабораторією бронетанкового озброєння та військової техніки проведено випробування зразку за процедурою та послідовністю випробувань, встановлених ДСТУ В 4104–2002 «Засоби індивідуального захисту» з метою визначення стійкості матеріалів серії СП до пробою кулями вогнепальної зброї за вимогами Державного Стандарту України № 3975–2000 «Захист панцерний спеціалізованих автомобілів. Загальні вимоги» та № 4103–2002 «Засоби індивідуального захисту. Бронежилети. Загальні технічні умови» захисного бронееlementу. Зразок витримав обстріл гострокінцевою кулею Б–32 5,45 мм зі сталеву термозміцненою серцевиною у сталевій оболонці з автомату АК–74. Бронееlement витримав потрапляння кулі, але після потрапляння кулі було встановлено розтріскування 8 мм та 12 мм склокерамічних шарів за відсутності наскрізного пробою. Масштаби розтріскування можливо зменшити за допомогою жорсткого бокового кріплення зразка в бронееlementі.

#### **Питання для самоконтролю**

1. Чим визначається висока швидкість розповсюдження звукової хвилі в керамічному матеріалі?
2. Визначити важливість еластичної скломатриці у структурі скломатеріалів при механічних навантаженнях.
3. У який спосіб можна досягти високих значень міцності та в'язкості руйнування склокристалічних матеріалів?
4. У чому полягає важливість низькотемпературної термообробки структури матеріалів?

5. З чим пов'язані основні механізми поглинання та дисипації енергії кулі у структурі матеріалу?

6. Вказати основні високоміцні кристалічні фази та проаналізувати їхні властивості.

7. Визначити основні види захисних склокомпозиційних матеріалів.

8. Проаналізувати основні вимоги до захисних матеріалів.

9. Навести критерії для синтезу скломатриці для високоміцних стекол. Навести значення критеріїв властивостей для високоміцних склокристалічних матеріалів.

11. Проаналізувати системи для одержання алюмосилікатних стекол.

12. Визначити роль фазоутворюючих компонентів при ситалізації алюмосилікатних стекол.

13. Визначити роль модифікуючих компонентів при ситалізації алюмосилікатних стекол.

14. Визначити роль каталізаторів кристалізації при ситалізації алюмосилікатних стекол.

15. Встановити показники структурної міцності стекол

16. Описати, як визначають швидкість розповсюдження хвиль в алюмосилікатних стеклах.

17. Навести особливості склоутворення в алюмосилікатних стеклах.

18. Як обирають режими термічної обробки склокристалічних матеріалів?

19. Визначити вплив фазового складу на експлуатаційні властивості склокристалічних матеріалів.

За даними таблиць 3.14–3.17 проаналізувати, при яких температурних режимах кристалізуються високоміцні кристалічні фази (кордієрит, дисилікат літію, сподумен, анортит, шпінель).

21. Навести механічні властивості та щільність стекол на основі  $\beta$ -сподумену.

22. Проаналізувати особливості формування  $\beta$ -евкриптитового твердого розчину та  $\beta$ -сподуменового твердого розчину.

23. Чим пояснюється забезпечення високого модуля Юнга для склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію?

24. Які переваги механічних властивостей магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів перед літійалюмосилікатними склокристалічними матеріалами?

25. Навести переваги та недоліки технології іонообмінного зміцнення відомих склокристалічних матеріалів.
26. Які фактори ускладнюють дифузію іонів в силікатних стеклах?
27. Обґрунтувати вибір технологічних параметрів іонообмінної обробки для склокристалічних матеріалів на основі  $\beta$ -сподумену та дисилікату літію.
28. Проаналізувати механізм іонообмінного зміцнення склокристалічних матеріалів за даними ГЧ-спектрів.
29. Проаналізувати способи зміцнення склокристалічних матеріалів шляхом армування дисперсними частками.
30. Визначити особливості зміцнення ситалів шляхом армування SiC.
31. Як підвищує тріщиностійкість  $ZrO_2$  при його введенні до складу композиційних скломатеріалів?
32. Визначити переваги склокерамічної матриці на основі алюмосилікатних стекол при формуванні зміцненого композиційного матеріалу.
33. Навести емпіричні критерії оцінки бронезахисту керамічних та склокристалічних матеріалів. У чому полягає їхня сутність?
34. Проаналізувати узагальнення А. Б. Сінані та Г. С. Пугачова стосовно загального балансу енергії, витраченої на пробиття пластини.
35. Навести емпіричний критерій Ж. Ж. Стігліца, який визначає придатність матеріалу як бронезахисного.
36. Навести залежність ударостійкості від параметра тріщиностійкості.
37. Визначити розрахунковий критерій здатності керамічних бронезахисних матеріалів до розсіювання та поглинання кінетичної енергії ударника за В. С. Нешпором, Г. П. Зайцевим, А. Л. Майстренко.
38. Проаналізувати механізм взаємодії кулі з бронезахисним елементом на основі склокристалічного матеріалу.
39. Навести оцінку ефективності броне матеріалу.
40. Проаналізувати властивості ситалів та відомих керамічних матеріалів для броньового захисту.
41. Проаналізувати балістичні випробування склокристалічних матеріалів.



## Тести для самоконтролю

1. Вказати фактори, які забезпечують високу ударостійкість композиційних скломатеріалів. Який вид матеріалу у бронеелементі може виконувати роль і енергоруїнівного, і енергопоглинального шару:

- а) металевий сплав;
- б) кераміка;
- в) ситал;
- г) полімер?

2. Яка кристалічна фаза має температурний коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha = 0,9 \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ :

- а) кордієрит;
- б) сподумен;
- в) анортит;
- г) муліт?

3. Яка кристалічна фаза має модуль пружності  $E = 220 \text{ ГПа}$ :

- а) кордієрит;
- б) сподумен;
- в) анортит;
- г) муліт?

4. Який розмір кристалів у структурі склокристалічних матеріалів є запорукою високої міцності та стабільності фізико-механічних властивостей:

- а) 0,1–1,0 мкм;
- б) 1,0–5,0 мкм;
- в) 5,0–10,0 мкм?

5. Яка властивість бронеелементу визначає його вагові характеристики:

- а) твердість;
- б) щільність;
- в) пружність?

6. Яка властивість бронеелемента визначає ефективність руйнування бронебійної серцевини при взаємодії з матеріалом:

- а) твердість;
- б) щільність;
- в) пружність?

7. Яка в'язкість склорозплаву при температурі зародкоутворення є необхідною для формування ситалізованої структури:

- а)  $10^7-10^9$  Па·с;
- б)  $10^5-10^6$  Па·с;
- в)  $10^6-10^7$  Па·с?

8. Які каталізатори кристалізації вводять до складу стекол для забезпечення їх об'ємно закриталізованої структури:

- а) ZnO, CeO<sub>2</sub>;
- б) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- в) TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>?

9. Які значення структурних показників для стекол необхідні для забезпечення закриталізованої структури:

- а)  $K_{кр} \geq 3,5$  і  $K_{пр} \geq 2,1$ ;
- б)  $K_{кр} \leq 3,5$  і  $K_{пр} \geq 2,1$ ;
- в)  $K_{кр} \geq 3,5$  і  $K_{пр} \leq 2,1$ ?

10. Які розрахункові значення структурних коефіцієнтів  $\Psi_B$  та  $\Psi_{Al}$  дозволяють сформувати високоміщну структуру стекол:

- а)  $\Psi_B > 1$  та  $\Psi_{Al} > 1$ ;
- б)  $\Psi_B > 1$  та  $\Psi_{Al} \leq 1$ ;
- в)  $\Psi_B \leq 1$  та  $\Psi_{Al} > 1$ ?

11. Які оксиди у складі стекол дають змогу підвищити швидкість розповсюдження поздовжніх звукових хвиль:

- а) цезію та свинцю;
- б) бору та алюмінію;
- в) магнію та цинку?

12. Навести температуру варки магнійалюмосилікатних стекол:

- а) 1 550–1 600 °С;
- б) 1 250–1 350 °С;
- в) 1 450–1 550 °С.

13. Які стекла характеризуються найменшими температурами варки:

- а) літійсилікатні;
- б) літійалюмосилікатні;
- в) кальційалюмосилікатні?

14. За яких температур формуються кристали метасилікату літію у структурі стекол:

- а) 530 °С;
- б) 630 °С;
- в) 730 °С?

15. В інтервалі яких температур відбувається перетворення метасилікату в дисилікат літію:

- а) 850–900 °С;
- б) 750–800 °С;
- в) 650–700 °С?

16. Який розмір кристалів дає змогу забезпечити світлопроникність скломатеріалів:

- а)  $\leq 0,4$  мкм;
- б)  $\leq 1,0$  мкм;
- в)  $\leq 1,4$  мкм?

17. В інтервалі яких температур проводять іонообмінну обробку скломатеріалів:

- а) в інтервалі склування;
- б) при температурах кристалізації;
- в) при температурах термічної обробки?

18. Підвищення тріщиностійкості матеріалів при введенні  $ZrO_2$  відбувається завдяки перетворенню фаз:

- а) тетрагональної в моноклінну;
- б) моноклінної в тетрагональну?

19. При зміцненні яким армувальним компонентом відбувається розсіювання енергії поблизу вершини тріщини, так званий «ефект екранування напруг»:

- а) SiC;
- б)  $Al_2O_3$ ;
- в)  $ZrO_2$ ?

20. Якими показниками ударної в'язкості характеризується склади високоміцних склокристалічних матеріалів:

- а) 5,0–6,0 кДж/м<sup>2</sup>;
- б) 1,0–2,0 кДж/м<sup>2</sup>;
- в) 10,0–20,0 кДж/м<sup>2</sup>?

21. Які показники властивостей визначають бронестійкість матеріалу:

- а) модуль пружності, твердість, щільність;
- б) електрична міцність, хімічна стійкість, абразивостійкість?

22. Основні вимоги до надтвердої броньової склокераміки:

- а) висока динамічна міцність;
- б) висока щільність;
- в) низька енергоємність у хвилі стиснення?

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. 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. : РадиоСофт, 2008. – 406 с.
2. Легкие баллистические материалы / Под ред. А. Бхатнагара ; пер. с англ. под общ. ред. С. Л. Баженова. – М. : Техносфера, 2011. – 392 с.
3. Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army Applications / E. L. Thomas, M. F. McGrath, R. C. Buchanan [et al.]. – Washington : National Academies Press, 2011. – 176 p.
4. Семькин В. В. Средства индивидуальной бронезащиты : учеб. пособие / В. В. Семькин. – М. : Московский университет МВД России, 2008. – 66 с.
5. Частные вопросы конечной баллистики / Под ред. С. А. Григоряна. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. – 592 с.
6. Гладышев С. А. Броневые стали / С. А. Гладышев, В. А. Григорян. – М. : Интермет Инжиниринг, 2010. – 336 с.
7. Концептуальные основы создания средств индивидуальной защиты: в 2-х частях / В. И. Байдак, О. Ф. Блинов, В. А. Знахурко [и др.] ; Под ред. В. Г. Михеева. – М. : Вооружение. Политика. Конверсия, 2003. – Ч. 1 : Бронежилеты. – 339 с.
8. Кобылкин И. Ф. Материалы и структуры легкой бронезащиты : учебник / И. Ф. Кобылкин, В. В. Селиванов. – М. : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. – 191 с.
9. Carter C. V. Ceramic Materials : Science and Engineering / C. V. Carter, M. G. Norton. – New York : Springer Science+Business Media, 2007. – 716 p.
10. Семченко Г. Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики : учебное пособие / Г. Д. Семченко. – Харьков : «Гелиос», 2011. – 276 с.
11. Ситали : структура, властивості, технологія та застосування : навч. посібник / О. В. Саввова, Л. Л. Брагіна, О. В. Бабіч [та ін.]. – Харків : НТУ «ХП», 2018. – 264 с.
12. 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.

13. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : учебник / Н. М. Бобкова. – Минск : Вышэйшая школа, 2007. – 301 с.
14. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / [Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др. ; под ред. В. П. Барзаковского]. – Ленинград : «Наука», Ленингр. отд., 1972. – 448 с.
15. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики : монография / С. М. Логвинков. – Харьков : ХНЭУ, 2013. – 247 с.
16. Саркисов П. Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / П. Д. Саркисов. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997. – 218 с.
17. The Science of Armour Materials / Edited by Ian G. Crouch. – Duxford : Woodhead Publishing, 2016. – 754 p.
18. Засоби індивідуального захисту. Бронежилети. Загальні технічні умови : ДСТУ В 4103–2002. – [Чинний від 2002-06-12]. – Київ : Інститут проблем матеріалознавства НАН України, 2002. – С. 21.

*Навчальне видання*

**САВВОВА** Оксана Вікторівна,  
**ВОРОНОВ** Геннадій Костянтинович,  
**ФЕСЕНКО** Олексій Ігорович,  
**СМИРНОВА** Юлія Олегівна

**ВИСОКОМІЦНІ СКЛОКОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ  
СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ:  
БРОНЕСТІЙКІ СИТАЛИ**

**НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК**

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

Редактор *В. І. Шалда*

Комп'ютерне верстання *О. І. Фесенко*

Дизайн обкладинки *Т. А. Лазуренко*

Підп. до друку 19.05.2020. Формат 60 × 84/16.  
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 9,5.  
Тираж 60 пр. Зам. №.

Видавець і виготовлювач:  
Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.  
Електронна адреса: [rectorat@kname.edu.ua](mailto:rectorat@kname.edu.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:  
ДК № 5328 від 11.04.2017.