ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОМІЦНИХ МУЛІТО-КОРДІЄРИТОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ СПЕЦТЕХНІКИ

Тимофєєв В.Д.[1], Федоренко О.Ю.[1], Саввова О.В.[2]

1 – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

2 – Харківська державна академія міського господарства імені О.М. Бекетова

Експлуатація виробів з керамічних конструкційних матеріалів визначається численними вимогами до їх фізико-механічних, теплофізичних та електрофізичних властивостей, що обумовлюють функціональність виробів. Як найважливіше серед цих вимог, слід зазначити низькі значення теплового розширення, оскільки виникнення термомеханічних напружень в матеріалі можуть призвести до появи тріщин і навіть до руйнування виробу. Низькі показники коефіцієнтів температурного лінійного та об'ємного розширення матеріалу гарантує незначні лінійні та об'ємні зміни розмірів деталей за експлуатації за різних температурних умов, а також їх стійкість при термоциклічному навантаженні.

Великий інтерес матеріалознавців до склокристалічних матеріалів викликаний тим, що вони поєднують переваги технології скла, як, наприклад, широкий спектр способів формування виробів (лиття, прокат, пресування, відцентрове формування) з високими механічними, фізико-хімічними і термічними властивостями, властивими, властивими керамічним матеріалам технічного призначення. Це обумовлює широке застосування ситалів як високотемпературних, конструкційних, високоміцних, ударостійких матеріалів зі спеціальними електропровідними або діелектричними властивостями.

Основою переважної більшості ситалів є скла алюмосилікатних систем, що містять лужні та лужноземельні оксиди. Найбільше практичне застосування отримали ситали на основі літійалюмосилікатної системи, які відрізняються низькими показниками температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР). Кордієритові ситали, які отримують на основі композицій магнійалюмосилікатной системи, за певних умов також демонструють низькі значення ТКЛР: $\alpha = (1–2)\cdot 10^{-6}$, 1/К та характеризуються комплексом високих властивостей: механічних (межа міцності при стиску $\sigma_{ст}$ = 120-350 МПа; мікротвердість H_v = 6000–1100 МПа; модуль пружності Е = 100–120 ГПа; в'язкість руйнування K_{1C} ~ 3,5 МПа·м^{0,5}); термічних (термостійкість на рівні 800–1000 ºС; температура деформації 1270–1370 ºС); електрофізичних (діелектричні характеристики $\varepsilon = 6–7$; $tg\delta = (4\text{-}10)\cdot 10^{-4}$), а також є хімічно стійкими. Серед недоліків кордієритових ситалів слід назвати високу температура варки (до 1600 ºС), а також тривалість перебігу кристалізаційних процесів [1], що підвищує собівартість їх виготовлення та обмежує широке впровадження технології у виробництво.

У XXI столітті вченими провідних країн світу разроблено і синтезовано велику кількість склокристалічних матеріалів на основі системи $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. Складність та багатостадійність фазових перетворень в склокристалічних матеріалах на основі даної системи зумовлюють складнощі відтворення їх структурно-фазових особливостей внаслідок часткового розчинення кристалічних новоутворень в розплаві, швидкість та межі якого доки не вивчені належним чином. Втім наразі разом із теоретичними і експериментальними дослідженнями будови базової оксидної системи тривають роботи по синтезу нових видів кордієритових ситалів, спрямовані на поліпшення їх технологічних властивостей і

розширення областей їх практичного застосування. Останні досягнення стосуються зокрема, створення ударостійких ситалів для ефективного захисту від високоенергетичних способів ураження з високою проникаючою здатністю [2]. Однією з умов надійного захисту броне елементів є вогнетривкість і термостійкість, оскільки вони можуть піддаватись впливу відкритого полум'я. Тому дана робота спрямована на дослідження термічних властивостей ударостійких ситалів муліто-кордієритового складу, синтезованих на основі стекол системи $MgO–Al_2O_3–SiO_2$. Такий вибір цільового фазового складу ситалів обумовлений міркуваннями того, що наявність комбінації фаз муліту і кордієриту дозволить забезпечити підвищену вогнестійкість і термостійкість матеріалу.

Дослідження проводили для склокристалічних матеріалів сре ї КСК, для яких вмітс фазотвірних оксидів змінювався в наступних межах, мас. %: 8–14 MgO, 20–30 Al_2O_3, 45–53 SiO_2. Роль оксидів-модифікаторів, як вводили для корегування технологічних властивостей стекол, виконували оксиди кальцію, стронцію, калію та бору, сумарна кількість яких змінювалась в широких межах (від 0 до 17,5 мас. %). Важливість введення оксидів модифікаторів обумовлена тим, що їх наявність сприяє збільшенню ступеня зв'язування структурної сітки скла та призводить до зниження ТКЛР ситалів, отриманих в результаті кристалізації. За умови сумісної присутності в склі оксидів бору та алюмінію визначальний вплив на ТКЛР ситалів чинить координаційний стан іонів бора і алюмінію: для зниження термічного розширення ці іони мають утворювати групи $[BO_4]$, $[AlO_4]$, а зайвий від'ємний заряд алюмоборокисневого тетраедру має компенсуватисm іоном лужного металу (K^+) [3]. Як каталізатори кристалізації використовували оксиди титану, фосфору, церію, циркону, як окремо, так і в комбінаціях.

Синтез ситалів відбувався за технологією двостадійної термообробки. Температури витримки на 1 і 2 стадії визначали за результатами диференційно-термічного аналізу дослідних стекол. Для отриманих ситалів визначали термічні властивості з використанням дилатометру ДКВ-5а та вогнестійкість за ГОСТ 33000–2014. Фазовий склад ситалів досліджували з використанням рентгенофазового та петрографічного методів аналізу.

Встановлено, що найбільшими показниками вогнестійкості (RE=360) характеризується ситал зі співвідношенням фазотвірних оксидів $MgO : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3,22 : 5,66$), у складі якого ідентифіковано фази α-кордієриту, муліту і магнієвої шпінелі. Отже здатність цього ситалу протистояти без руйнування дії відкритого полум'я впродовж 360 хв визначає саме наявність фаз муліту та шпінелі.

З використанням дилатометричних досліджень встановлено особливості теплового розширення отриманих ситалів в інтервалі температур 25–800 ºС (рис. 1). Проведення дилатометричних досліджень дозволило визначити показники ТКЛР отриманих ситалів, температури розм'якшення (Ts) та склування (Tg). Порівняно високі температури розм'якшення дослідних стекол обумовлена значним вмістом тугоплавких оксидів, що складають базову оксидну систему. Як відомо, теплове розширення склокристалічних матеріалів визначається кількісним співвідношенням кристалічних та склоподібної фази. Встановлено, що значення ТКЛР муліто-кордієритових ситалів в інтервалі температур 25 – 800 ºС коливаються в межах $(3,18–5,77)\cdot10^{-6}$ 1/К. Дослідження фазового складу отриманих ситалів показали, що сумарна кількість кристалічної фази в отриманих склокристалічних матеріалах змінюється в межах 35–85 об. %.

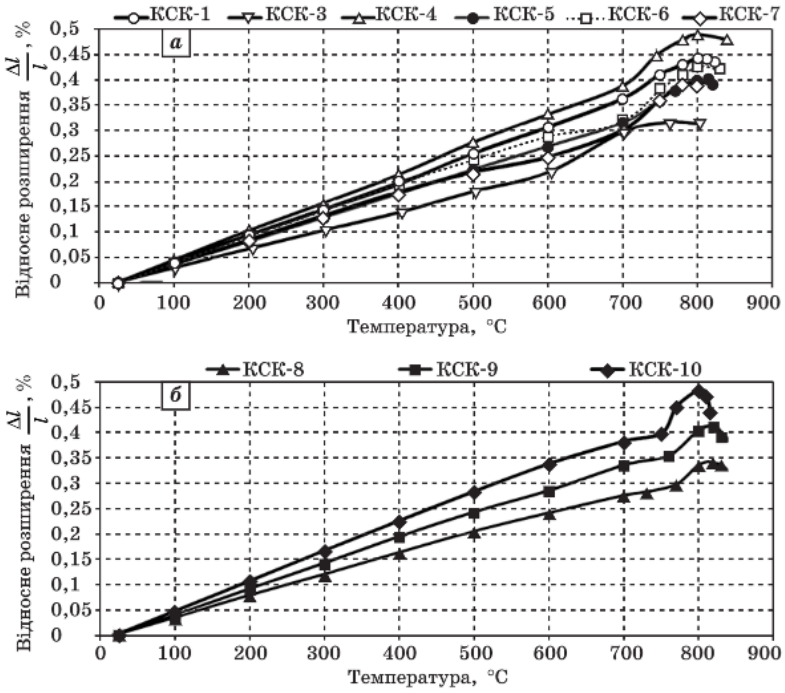

Рис. 1 – Дилатометричні криві розроблених скломатеріалів

При цьому найнижчі показники ТКЛР демонструє зразок ситалу, співвідношення фазотвірних оксидів в якому ($MgO : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1,6 : 4,33$) в більшій мірі відповідає стехіометрії кордієриту. Завдяки цьому вміст фази α-$M_2A_2S_5$ за даними петрографічних досліджень досягає 75 об. %. Збільшення вмісту оксиду алюмінію у складі стекол спричиняє формування кристалічних новоутворень, представлених мулітом і шпінеллю. При цьому кількість фази A_3S_2 змінюється від 2 до 80 об.%, а вміст фази МА – від 0 до 20 %. Присутність алюмомагнієвої шпінелі безумовно сприяє підвищенню вогнестійкості ситалів, але враховуючи порівняно високий ТКЛР цієї фази ($\alpha = 8,5 \cdot 10^{-6}$ 1/К), можна припустити, що наявність цієї фази не лише спричинятиме підвищення ТКЛР ситалу, а й викликатиме появу напружень на границі поділу фаз.

В результаті проведених досліджень визначено залежність вогнестійкості і теплового розширення ситалів від хімічного і фазового складу. Встановлено визначальний вплив на показники ТКЛР і вогнестійкості ситалів кількості та співвідношення кристалічних фаз α-$M_2A_2S_5$ і A_3S_2, а також кількості та складу склофази.

Література:

1. Современное состояние разработок в области радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов (обзор) / А.С. Чайникова, М.В. Воропаева, Л.А. Алексеева, Л.А. Орлова, В.И. Самсонов // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № S6. – С.46–51.

2. Гаршин А.П. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности / А.П. Гаршин, В.И. Кулик, А.С. Нилов // Новые огнеупоры. – 2016. – № 4. –С. 53–67.

3. Stoch L. Mechanisms of crystal structure organ-ization in magnesium aluminosilicate glass: HREM and analytical study / L.Stoch, J. Lelatko // European Journal of Glass Science and Technology Part A. 2008. V. 48. P. 183–188.