

*Д-р техн. наук О. В. Савцова, д-р техн. наук Л. Л. Брагіна,
канд. техн. наук О. В. Бабіч, О. І. Фесенко,
А. О. Гривцова, В. Л. Топчий
(НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків,
Україна)*

Високоміцні літійвмісні матеріали спеціального призначення

Вступ

Створення високоміцних вогнестійких матеріалів нового покоління є важливим етапом у вирішенні нагальної потреби у надійних технологічних матеріалах для виготовлення елементів засобів захисту, які забезпечать підвищений рівень бронестійкості спеціальної техніки.

Аналіз наявного досвіду в галузі створення бронематеріалів показує, що найбільш перспективні напрямки підвищення ефективності захисту озброєння і військової техніки на сьогоднішній день пов'язані зі створенням захисних структур: гетерогенної броні на основі легких сплавів (у тому числі алюмінієвих і титанових); арамідних тканин і волоконно-композитних матеріалів на основі високомолекулярних поліетиленових волокон; високоміцних матеріалів на основі нанотехнологій; бронеелементів на основі ударостійких керамічних матеріалів. Дослідження робіт з удосконалення стрілецької зброї показує, що її пробивна здатність за останні десять років значно зросла і в найближчі роки це зростання буде продовжуватись. У зв'язку з цим, застосування високоміцних керамічних матеріалів стає актуальним для створення засобів бронезахисту нового типу [1].

Ефективність застосування керамічних матеріалів для одержання прозорої броні для вікон бронетехніки та бойових гвинтокрилів, а також для виготовлення інших видів портативного захисного спорядження підтверджена балістичними випробуваннями. Так, міжнародним колективом за участю інституту монокристалів НАН України розроблено легку прозору броню на основі сапфіра для посилення захисту вітчизняних бронетранспортерів, лінійних БТР-4Е, командних БТР-4К та штабних БТР-4Ш, а також нових машин типу «Дозор-Б» та БМПТ-64 з площею повного осклування однієї машини 0,84 м² [2]. Вико-

ристання сапфіра, який характеризується високими механічними та термічними властивостями (табл. 1), широким спектром пропускання в УФ, видимому ІЧ та ЗВЧ діапазонах, як бронееlementу дозволяє деформувати (сплющити) конусну частину кулі, знизивши тим самим її швидкість та питоме навантаження на шари склопакету, задача яких полягає у поглинанні енергії кулі. Розробка високоміцної прозорої броні на основі оксинітриду алюмінію (ALON) та шпінелі (табл. 1) для оскльовання оглядових вікон транспортних засобів спеціального призначення проводиться провідними науковцями компанії Surmet Corp. (Burlington, Mass.) [3; 4].

Таблиця 1

Характеристика керамічних матеріалів для прозорої броні

Показники	Керамічні матеріали			
	Сапфір [2]	Шпінель [3]	ALON [3]	Дисилікат літію [5]
Основні кристалічні фази	Сапфір [2]	Шпінель [3]	ALON [3]	Дисилікат літію [5]
Хімічна формула	Al_2O_3	$MgAl_2O_4$	$(AlN)_x \cdot (Al_2O_3)_{1-x}$	$Li_2Si_2O_5$
Кристалічна структура	Гексагональна	Кубічна	Кубічна	Ромбічна
Уявна щільність, г/см ³	3,98	3,58	3,69	2,5
Механічні властивості				
Міцність на вигин, МПа	350—900	70—300	300—700	336—376
Модуль пружності, ГПа	360—440	277	323	95 [6]
Твердість за Моосом Кнупом, МПа (200 г) Віккерсом, МПа (5000 г)	9 180—220 —	8 145—165 —	— 180—187 —	— — 5800 [6]
В'язкість руйнування, МПа · м ^{1/2}	4,5	1,72	2,4	2,25 [6]
Термічні властивості				
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, град ⁻¹	$(50 \div 67) \cdot 10^{-7}$	$(76 \div 81) \cdot 10^{-7}$	$75 \cdot 10^{-7}$	$(40 \div 104) \cdot 10^{-7}$
Температура плавлення, °С	2050	2135	2140	1033

У той же час головним недоліком кераміки є її крихкість, яка ускладнює випуск броні з високою живучістю, тобто здатністю витримувати багаторазове потрапляння засобів ураження

при відносно малій площі руйнування. З огляду на суперечливість властивостей кераміки, броня на її основі має являти собою комбіновану перешкоду, яка в силу специфіки взаємодії з кулею складається з функціональних шарів, що забезпечують дроблення уражуючого сердечника (керамічний шар) і енергопоглинання фрагментів зруйнованого керамічного шару і потоку осколків уражуючого засобу (підкладка) [1].

З огляду на досвід застосування військової автомобільної техніки в локальних війнах і збройних конфліктах останнього десятиліття виявлені недоліки, пов'язані з захистом прецизійної оптики стрілецької зброї. При цьому модульний принцип побудови захисту прозорої броні на основі керамічних матеріалів, таких як сапфір, шпінель, оксинітрид алюмінію, дозволяє забезпечити високі тактико-технічні характеристики. Однак висока вартість вказаних матеріалів обмежує їх використання в умовах заміни елементів захисту при одноразовому потраплянні засобів ураження.

Вирішенням цієї проблеми є розробка прозорих бронематеріалів на основі дисилікатів літію, які поєднують одночасно високу механічну міцність (табл. 1) [6], для забезпечення стійкості до дії енергоруйнуючих складових, та здатність поглинати і розсіювати ударні навантаження. Однак, відомі високоміцні матеріали на основі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ характеризуються достатньо тривалими термінами стадій термічної обробки на етапі зародкоутворення кристалів (24—170 год) [4; 6], що позначається на їх технологічності та вартості.

Тому на сьогодні актуальною задачею підвищення надійності захисту спеціальної техніки, яка експлуатується в умовах високих температур та механічних навантажень, є розробка складів літійсилікатних матеріалів вказаного призначення в умовах короткотривалої низькотемпературної термічної обробки.

Експериментальна частина

Метою даної роботи була розробка високоміцних вогнестійких матеріалів на основі дисилікату літію.

У роботі було використано фізико-хімічні методи дослідження отриманих матеріалів, які дозволили вивчити процеси, що відбуваються у стеклах при термічній обробці, зокрема диференціально-термічний (ДТА), градієнтно-термічний, петрографічний та дилатометричний. В'язкість руйнування було розраховано з використанням даних, отриманих на твердомірі

ТМВ-1000. Модуль пружності визначали на приладі для вимірювання за статичним методом.

Для встановлення області існування вихідних матеріалів було обрано систему $R_2O-LiF-CaF_2-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$. У ній було обмежено область у наступних концентраційних границях, мас. %: $R_2O \Sigma (Na_2O, K_2O, Li_2O) - 13,2-20,0$; $LiF - 0,0-3,5$; $RO \Sigma (MgO, ZnO) - 0,0-7,0$; $CaF_2 - 0,0-2,5$; $RO_2 \Sigma (TiO_2, ZrO_2) - 0,0-11,0$; $R_2O_3 \Sigma (Al_2O_3, B_2O_3) - 0,0-7,0$; $P_2O_5 - 0,0-3,48$; $SiO_2 - 50,0-71,8$ (табл. 2) та синтезовано склади матеріалів серії СЛ. Крім того, до їх складу додатково вводили, мас. %: $MnO_2 - 0,0-4,0$; $CeO_2 - 0,0-0,5$ та $La_2O_3 0,0-5,0$. Для виготовлення шихти використовували природну мінеральну сировину (пісок новоселівський, глинозем, циркон), оксиди маркування ХЧ ($ZnO, TiO_2, MnO_2, CeO_2, La_2O_3, MgO$) та інші хімічні сполуки (борна кислота, поташ, вуглекислий літій, амоній фосфорнокислий двузаміщений, фторид кальцію).

Таблиця 2

Хімічний склад матеріалів

Маркування	Хімічний склад матеріалів, мас. %									
	Li ₂ O	SiO ₂	Σ (MgO, ZnO)	P ₂ O ₅	Σ (TiO ₂ , ZrO ₂)	Σ (CeO ₂ , MnO ₂)	La ₂ O ₃	Σ (LiF, CaF ₂)	Σ (Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃)	Σ (Na ₂ O, K ₂ O)
СЛ-1	12,0	60,0	4,0	3,48	—	—	—	3,0	—	11,52
СЛ-2	12,0	50,0	4,0	3,48	5,0	—	—	5,0	5,0	11,52
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	60,0	4,0	2,0	5,0	2,5	2,0	—	7,0	—

Наявність Na_2O та K_2O в дослідних матеріалах дозволяє суттєво знизити їх температури варки та термічної обробки, а також, поряд з вмістом B_2O_3 та MnO_2 , зменшити щільність, що є важливою умовою одержання технологічних полегшених матеріалів. Для формування об'ємно закристалізованої структури за ліквідаційним механізмом до складу вихідних матеріалів було введено P_2O_5 та ZnO . Наявність P_2O_5 у структурі матеріалів дозволить зменшити деформацію та напруги, які виникають при поглинанні енергії удару. Введення CeO_2 сприятиме забезпеченню протікання нуклеації та утворення кристалічних фаз в області більш низьких температур, а також забезпечить прозорість

матеріалів. Наявність La_2O_3 в стеклах позитивно позначиться на підвищенні показника їх заломлення, що є важливою умовою при одержанні стекол з високими оптичними властивостями.

Роль каталізаторів кристалізації TiO_2 та ZrO_2 у структурі матеріалів полягає у прискоренні появи першої кристалічної фази, яка осаджується на їх зародках з формуванням тонкокристалічної структури. У результаті того, що каталізатори кристалізації залишаються переважно в аморфній фазі, підвищується її коефіцієнт заломлення. Відповідність показників заломлення аморфної та кристалічної фази поряд з наявністю тонкодисперсних часток дисилікату літію у структурі дозволить забезпечити світлопроникність, хімічну стабільність та високі міцнісні властивості матеріалу.

Матеріали серії СЛ були отримані в однакових умовах при термічній обробці за $1200\text{—}1550^\circ\text{C}$ в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі (табл. 2).

Результати та їх обговорення

За даними рентгенофазового аналізу матеріали СЛ-1, СЛ-2, СЛ-4 та СЛ-5 після варки є рентгеноаморфними. Петрографічний аналіз вказаних матеріалів показав, що у їх складах присутні неоднорідності, які можуть мати флуктуаційну природу. Саме це дозволяє зробити висновок про те, що в процесі наступної термічної обробки даних матеріалів може утворитись зміцнена тонкодисперсна структура шляхом направленої кристалізації. Підвищення вмісту оксиду силіцію у складі матеріалу СЛ-3 до 71,8 мас. % сприяє появі метасилікату літію вже після варки.

Після одностадійної витримки впродовж 6 год у градієнтній печі в інтервалі температур $500\text{—}800^\circ\text{C}$ дослідні матеріали характеризуються протіканням об'ємної кристалізації з вмістом кристалічних фаз від 10 до 40 об.%. За характером процесу кристалізації дослідні матеріали можна розділити на три групи: перша група — матеріали СЛ-1 та СЛ-2, друга група — матеріал СЛ-3, третя група — матеріали СЛ-4, СЛ-5 та СЛ-6 (рис. 1).

Для матеріалів першої групи в області температур $550\text{—}600^\circ\text{C}$ спостерігається опалесценція, яка свідчить про формування зародків кристалізації. При підвищенні температури до 650°C матеріали стають прозорими, а їх структура відрізняється вмістом кристалічної фази метасилікату літію близько 15 об.%. В інтервалі температур $700\text{—}800^\circ\text{C}$ вміст даної кристалічної фази для стекол першої групи збільшується до $25\text{—}30$ об.%. Однак їх прозора структура змінюється на опа-

Температура, °С	Маркування					
	СЛ-1	СЛ-2	СЛ-3	СЛ-4	СЛ-5	СЛ-6
500						
550						
600						
650						
700						
750						
800						

— відсутність кристалічної фази, — об'ємна кристалізація 15—20 об. %; — 25 об. %, — 30—35 об. %, — 40 об. %.

Рис. 1. Фазові перетворення в матеріалах при термічній обробці

лесцентну, як результат невідповідності показників заломлення кристалічної та аморфної фази.

Для матеріалу СЛ-3 другої групи поряд з первинною кристалічною фазою — метасилікатом літію при підвищенні температури до 650—750 °С внаслідок зниження в'язкості та полегшення дифузії іонів літію і алюмінію відбувається кристалізація β-евкриптитового твердого розчину. Він утворюється у результаті заміни частини атомів силіцію у структурі високотемпературного кварцу на атоми алюмінію у парі з атомами літію. Це свідчить про те, що у матеріалі реалізується евкриптитоподібний ближній порядок з утворенням найбільш кінетично вигідних зародків [7]. За температур вище від 750—800 °С для даного матеріалу спостерігається об'ємна кристалізація з вмістом β-евкриптиту та бадделеїту у кількості 40 об. %. Наявність даних кристалічних фаз дозволить суттєво знизити ТКЛР матеріалів, однак, значний вміст β-евкриптиту позначиться на зниженні механічних властивостей матеріалу.

Матеріали третьої групи в області температур 550—600 °С характеризуються опалесцентною структурою, яка вказує на формування зародків метасилікату літію. При підвищенні

температур до 650—700 °С для матеріалів СЛ-4 та СЛ-5 поряд з наявністю метасилікату літію спостерігається формування β -евкриптитового твердого розчину та його перекристалізація у β -сподуменовий твердий розчин за температур 750—800 °С. Для матеріалів СЛ-4 та СЛ-5 за вказаних температур основними кристалічними фазами є метасилікат літію та β -сподумен у кількості близько 35 об. %. Значний вміст оксидів літію та магнію у складі матеріалу СЛ-4 призводить до кристалізації $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ та підвищення загального вмісту кристалів до 40 об. %, що позначається на зниженні світлопрозорості матеріалу.

Основною відмінністю формування структури матеріалу СЛ-6 третьої групи є інтенсивна кристалізація дисилікату літію як основної кристалічної фази та β -сподумену в області температур 700—800 °С в умовах короткотривалої термічної обробки. Для даного матеріалу на кривих ДТА спостерігаються високі вузькі піки екзофектів за 620 та 800 °С (рис. 2), які можуть свідчити про формування тонкодисперсної структури з наступним про-

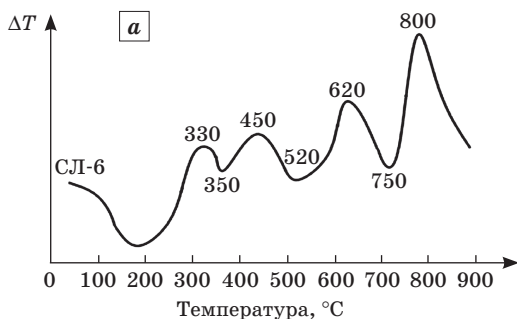
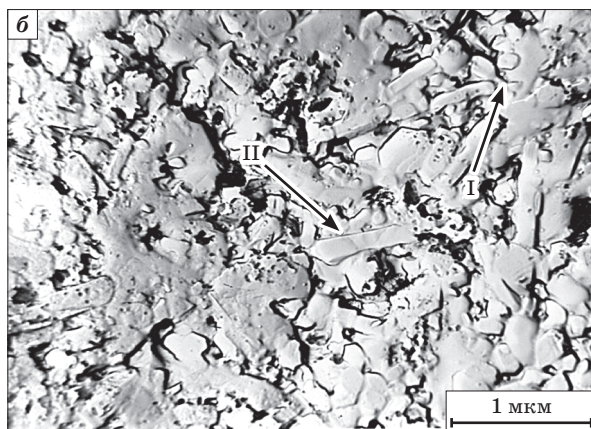


Рис. 2. Термограма (а) та мікроструктура (б) матеріалу СЛ-6



тіканням об'ємної кристалізації при підвищенні температури. Забезпечення тонкокристалічної структури матеріалу на основі дисилікату літію, що реалізується за рахунок співвідношення мас. % $\text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 4$, вмісту у його складі каталізаторів кристалізації P_2O_5 , ZnO , ZrO_2 [8] та CeO_2 у загальній кількості 9,5 мас. %, створює умови для одержання високоміцних прозорих матеріалів на основі дисилікату літію. З урахуванням наведених положень для подальших досліджень було обрано матеріал СЛ-6.

Вибір режиму термічної обробки для матеріалу СЛ-6 базувався на результатах проведених досліджень: I стадія — 520 °С, 10 год; II стадія — 620 °С, 4 год; III стадія — 800 °С, 4 год. Збільшення витримки за температури 520 °С до 10 год призводить до формування густої сітки плоских кристалів дисилікату літію розміром 0,5—1,0 мкм, пов'язаних кінцями один з одним та розміщених під кутом (рис. 2, б, I), та кристалів плоского призматичного габітусу, пов'язаних кінцями один з одним, що характерні для β -сподумену (рис. 2, б, II).

Присутність у матеріалі довільно орієнтованих кристалів дисилікату літію у кількості близько 70 об. % призводить до блокування мікротріщин у його структурі, що суттєво позначається на підвищенні в'язкості руйнування ($3,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), яка визначає живучість броні під час обстрілу та її експлуатаційну життєздатність. При цьому модуль пружності для одержаного матеріалу складає 93 ГПа, що одночасно дозволяє, по-перше, забезпечити енергопоглинання за рахунок наявності аморфної фази, яка знімає механічні мікронапруги, що виникають під дією термічних факторів, та заліковувати тріщини, які виникають при ударі; по-друге, руйнувати уражуючий фактор за рахунок значної швидкості поширення хвиль напружень у перешкоді. Поєднання вищенаведених характеристик поряд з високими міцносними показниками (твердість за Віккерсом 8,4 ГПа, мікротвердість за Віккерсом 8,28 ГПа) та низькою щільністю (уявна щільність $2,450 \text{ г/см}^3$) дозволить використовувати їх як основу при розробці матеріалів у складі композиційних бронееlementів. Наявність у матеріалі β -сподумену (10 об. %) дозволяє забезпечити його ТКЛР $\alpha_{(20-500 \text{ }^\circ\text{C})} = 72,3 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ та вогнестійкість (700—750 °С, 15 хв). Саме це дозволяє використовувати розроблені матеріали в умовах високих температур.

Висновки

У результаті проведених досліджень проаналізовано сучасні прозорі бронематеріали, які застосовуються як елементи

підвищення надійності захисту спеціальної техніки. Обґрунтовано вибір літійалюмосилікатної системи $R_2O-LiF-CaF_2-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ для синтезу високоміцних матеріалів та синтезовано матеріали. Досліджено механізм кристалізації літійвмісних матеріалів в умовах термічної обробки. Визначено технологічні параметри одержання літійвмісних матеріалів, а також режими низькотемпературної термічної обробки, необхідні для формування тонкокристалічної взаємозв'язаної структури. Розроблений склокристалічний матеріал характеризується високими експлуатаційними властивостями (модуль пружності 93 ГПа, в'язкість руйнування $3,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, твердість за Віккерсом 8,4 ГПа), низькою уявною щільністю $2,450 \text{ г/см}^3$ та зниженою собівартістю за рахунок низькотемпературної термічної обробки. Встановлено, що одержані вогнестійкі високоміцні літійвмісні матеріали на основі дисилікату літію можуть бути використані як основа при розробці прозорої броні для захисту прецизійної оптики. Впровадження розроблених матеріалів дозволить підвищити конкурентоспроможність вітчизняних бронематеріалів та забезпечити показники їх властивостей на рівні світових аналогів.

Бібліографічний список

1. Корчак В. Ю. Бронирование военной автомобильной техники / В. Ю. Корчак, А. В. Сошников, Р. В. Реулов // Военная мысль. — 2010. — № 10. — С. 41—46.
2. Пузигов В. М. Прозрачная броня и перспективы ее применения в украинской бронетехнике / В. М. Пузигов, Л. А. Литвинов // Вісн. НАН України. — 2015. — № 2. — С. 58—62.
3. Ramisetty M. Transparent polycrystalline materials resist bullets / M. Ramisetty, S. Sastri // Adv. Mater. Processes. — 2015. — №. 6. — P. 20—25.
4. Пат. 4473653 США. НКІ 152. Retrieved from Espacenet database / Rudoi B. L. — № 408114 ; заявл. 16.08.1982 ; опубл. 25.09.1984.
5. Заявка 2379659 Великобритания, МПК⁷ C 03 B 32/02. Making a transparent glass-ceramic armour / Alston D., John G., Thompson C. — № 0122124-1 ; заявл. 13.09.2001 ; опубл. 19.03.2003.
6. Инструкция по применению Chairside. Официальный сайт компании «Ivoclar Vivadent» [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.ivoclarvivadent.com/zoolu-website/media/document/7881/IPS+e-max+CAD+Chairside>, 21.10.2016.
7. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах : научное издание / Ин-т химии силикатов АН СССР ; ред. Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошиц. — Л. : Наука, 1965. — 259 с.
8. Fernandes H. R. The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behavior of lithium disilicate-based glass / H. R. Fernandes, D. U. Tulyaganov, J. M. F. Ferreira // J. Mater. Sci. — 2013. — Vol. 48, iss. 2. — P. 765—773.

Рецензент канд. техн. наук Чаплянко С. В.