

УДК 666.266.6

*О.В. Саввова^а, О.В. Бабіч^а, О.І. Фесенко^а, В.Л. Топчий^а, О.В. Христинч^б***РОЗРОБКА ВИСОКОМІЦНИХ АНОРТИТОВИХ СИТАЛІВ**^а Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна^б Національний університет цивільного захисту України, м. Харків, Україна

Метою роботи є розробка складів високоміцних склокристалічних матеріалів на основі кальцієалюмосилікатних стекел в умовах низькотемпературного термічного оброблення. Обґрунтовано вибір системи, каталізаторів кристалізації та модифікуючих компонентів для одержання високоміцних кальцієалюмосилікатних склокристалічних матеріалів. Розроблено склади високоміцних анортитових склокристалічних матеріалів з використанням низьковартісної вітчизняної сировини. Визначено технологічні параметри одержання високоміцних полегшених склокристалічних матеріалів, що включають температуру та тривалість варіння, а також режими термооброблення, необхідні для формування тонкокристалічної взаємозв'язаної структури. Встановлено, що для одержання кальцієалюмосилікатних склокристалічних матеріалів з високою механічною міцністю доцільним є забезпечення ситалізованої структури матеріалів з утворенням як основної кристалічної фази анортиту в умовах короткотривалого термічного оброблення за рахунок спрямованої низькотемпературної об'ємної кристалізації скла за механізмом фазового розділення. Розроблено анортитовий склокристалічний матеріал з високими механічними властивостями ($HV=10,0$ ГПа, $K_{1C}=4,2$ МПа·м^{1/2}) та щільністю 2,75 г·см⁻³, що дозволяє вважати його перспективним при розробці високоміцних полегшених бронеелементів для захисту легкоброньованої техніки.

Ключові слова: високоміцні склокристалічні матеріали, фазовий склад, ситалізована структура, анортит, бронеелементи.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-190-196

Вступ

Анортитові ситали поліфункціонального призначення успішно використовуються в багатьох галузях науки та техніки завдяки високим механічним, термічним і електричним властивостям, дешевизні сировинних матеріалів та їх широкому розповсюдженню у природі [1]. При синтезі 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 [2]. Також відносно низька енергоємність технологічних процесів при синтезі кальцієалюмосилікатних ситалів дозволить забезпечити енерго- та ресурсозбереження при їх розробці та впровадженні в скляній і будівельній галузях, електроенергетиці та машинобудуванні.

Тривалий час анортитові склокристалічні матеріали з високими термічними та діелектричними властивостями використовувалися як ізолятори. Вогнетривкі ситали на основі стекел системи CaO–Al₂O₃–SiO₂ розроблено компанією Corning Glass Work (США) (мас. %: CaO 13,2; SrO 6,2; Al₂O₃ 14,3; SiO₂ 35,8; TiO₂ 14,3). Ці склокристалічні матеріали на основі анортиту та рутилу отримують за наступним режимом термічного оброблення: I стадія при температурі (Т) 800–900°C (швидкість зростання температури 20°C/год), II стадія – 900–1300°C (швидкість зростання температури 100°C/год) та витримування тривалістю (τ) 6 год при температурі 1300°C. Дані ситали характеризуються твердістю за Кнупом 609 та щільністю 2,965 г/см³ [1,3].

Забезпечення відносно низької діелектричної проникності (ε) близько 5–6 та температурного коефіцієнта лінійного розширення

(ТКЛР) в межах $(46-65) \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ дозволяє використовувати склокомпозиційні матеріали на основі боратного скла та анортитової кераміки, що спікаються при низькій температурі ($\leq 900^{\circ}\text{C}$), як діелектрики і матеріали для підкладок [4]. Склокристалічний матеріал на основі анортиту для напівпровідників, з ТКЛР близько $60 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, одержують шляхом варіння скла (мас. %: CaO 16,8; Al₂O₃ 13,8; SiO₂ 48,7, TiO₂ 14,7) при температурі варіння 1680^oC ($\tau=16$ год) та термічного оброблення $\tau=1$ год, II стадія – T=1250^oC, $\tau=4$ год [5].

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

Фторапатитові склокристалічні матеріали, які вміщують анортит і характеризуються міцністю при вигині 330 МПа та показником тріщиностійкості $3,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, активно використовують як імпланти для кісткового ендопротезування [6]. Анортитова склокераміка медичного застосування, що містить 32 мас. % трикальцієфосфату, характеризується міцністю при вигині 236 МПа, модулем Юнга 89,4 ГПа і показником тріщиностійкості $2,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Як альтернатива кордієритовим ситалам [7], які характеризуються високими температурно-часовими умовами варіння та термічного оброблення, анортитові ситали є ефективним захистом від високоенергетичних засобів ураження з високою проникаючою здатністю. Анортитові склокристалічні матеріали для бронезахисту одержані на основі стекел (мас. %: CaO 7,0–22,0; Al₂O₃ 13,0–40,0; SiO₂ 15,0–46,0 та TiO₂ 0,3–10,0 [8]) при температурі варіння 1520^oC ($\tau=120$ хв) за низькотемпературним режимом термічного оброблення: I стадія – T=950^oC, $\tau=30$ хв, II стадія – T=1020^oC, $\tau=4$ год. Дані матеріали характеризуються твердістю за Віккерсом 9,3–10,0 ГПа, міцністю на стиск 150–300 МПа, модулем пружності 100 ГПа, ТКЛР $52 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ та щільністю 2,7 г/см³. Однак вказані ситали характеризуються недостатньо високими механічними властивостями для їх використання як ефективного бронезахисту в умовах значних динамічних навантажень.

Для вирішення вказаної проблеми необхідно є розробка високоміцних анортитових склокристалічних матеріалів в умовах низькотемпературного термічного оброблення з використанням низьковартісної вітчизняної сировини, що і склало мету даної роботи.

Методика експериментальних досліджень

В роботі було використано фізико-хімічні

методи дослідження одержаних модельних стекел, які дозволили вивчити процеси, що відбуваються у стеклах при термічному обробленні, зокрема, диференційно-термічний (дериватограф системи Паулік-Паулік-Ердей), градієнтно-термічний (градієнтна трубчатая піч), петрографічний (оптичний мікроскоп NU-2E) методи аналізу. В'язкість скла визначали за методом розтягнення нитки на віскозиметрі ВАТ «Інститут скла».

Для оцінювання здатності стекел до кристалізації та структурної міцності були встановлені значення наступних розрахункових показників: ступінь зв'язаності кремнекисневого каркаса (f_{Si}), показник координаційного стану бору та алюмінію ($\Psi_{\text{B/Al}}$), коефіцієнта прозорості ($K_{\text{пр}}$) та коефіцієнта кристалічності ($K_{\text{кр}}$).

Для виготовлення шихти при синтезі стекел використовували природну мінеральну сировину (пісок Новоселівський, глинозем, циркон, крейда), оксиди кваліфікації „х.ч.” (ZnO, TiO₂, MgO) та інші хімічні сполуки (борна кислота, поташ, стронцій карбонат, амоній фосфорнокислий двозаміщений). Стекла серії АСК були синтезовані при температурі варіння 1550–1650^oC в корундових тиглях в електричній печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену з поступовим охолодженням в печі ($\tau=12$ год).

Склокристалічні матеріали були одержані за керамічною технологією: помел суміші в лабораторному шаровому млині до повного проходження крізь сито № 063 (не більше 63 мкм); термічне оброблення за двостадійним режимом: I стадія – T=800–920^oC ($\tau=2$ год), II стадія – T=1000–1250^oC ($\tau=4$ год).

Показники механічних властивостей визначали за допомогою твердоміра ТМВ-1000.

Результати та обговорення

Для розробки складів модельних стекел з урахуванням аналізу складів і властивостей відомих анортитових склокристалічних матеріалів на основі кальцієалюмосилікатної системи було обрано систему $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{RO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, де $\text{RO}=\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SrO}+\text{ZnO}$; $\text{RO}_2=\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$, та обмежено в ній інтервал складів в наступних концентраційних межах (таблиця) з урахуванням наступних положень.

Досягнення високої механічної міцності кальцієалюмосилікатних склокристалічних матеріалів доцільно реалізовувати за рахунок спрямованої низькотемпературної кристалізації скла за механізмом фазового розділення для отримання ситалізованої структури в умовах короткотривалого термічного оброблення з утворенням

Хімічний склад модельних стекел серії АСК та температурно-часові режими варки та термічної обробки

Маркування	Вміст компонентів модельних стекел, мас.%							Структурні показники					Температурно-часові режими варки та термічної обробки		
								f_{Si}	$K_{кр}$	$K_{пр}$	$\Psi_{B/Al}$	Ψ_{Al}	Варка ($^{\circ}C$)	Термічна обробка T ($^{\circ}C$)/ τ (год)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	RO	K ₂ O	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	RO ₂							I стадія	II стадія
АСК-1	35,0	30,0	23,5	2,5	–	–	9,0	0,22	9,5	2,3	–	0,87	1650	860/2	1200/4
АСК-2	37,0	30,0	23,0	2,5	3,0	–	4,5	0,23	14,5	2,2	–	0,85	1650	920/2	1200/4
АСК-3	46,0	27,0	17,0	2,5	–	–	7,5	0,27	17,0	2,2	–	0,72	1600	860/2	1200/4
АСК-4	40,0	26,0	25,0	–	–	5,0	4,0	0,24	7,7	2,1	0,6	0,96	1600	900/2	1250/4
АСК-5	43,0	23,0	24,0	1,5	1,0	4,0	3,5	0,26	9,5	2,2	1,23	1,11	1550	800/2	1000/4

як основної кристалічної фази анортиту, який характеризується достатньо високими армуючими властивостями.

Значення каталізаторів кристалізації TiO₂, ZrO₂ та P₂O₅ у структурі матеріалів полягає у прискоренні появи першої кристалічної фази, яка осаджується на їх зародках з подальшим формуванням тонкокристалічної структури за гомо- та гетерогенним механізмом. Разом з цим, наявність P₂O₅ у структурі матеріалів дозволить зменшити деформацію матеріалу та термомеханічні напруги, які виникають при поглинанні енергії удару [9]. Наявність ZnO у складі стекел сприятиме забезпеченню протікання зародкоутворення та утворення кристалічних фаз в інтервалі більш низьких температур.

Введення B₂O₃ до складу скломатриці позначиться на підвищенні швидкості розповсюдження звукових хвиль у матеріалі та, разом з наявністю MgO, CaO і SrO, дозволить підвищити його ударну в'язкість. Це пояснюється тим, що введення у структуру стекел катіонів сильного поля (Sr²⁺, Ca²⁺ та Mg²⁺), приводить до утворення міцних зв'язків та укріплення його структури. Крім того, збільшення кількості катіонов-склоутворювачів, таких як Al³⁺, найбільш ефективно збільшують міцність скла. Вважається, що введення оксиду цинку в силікатну систему викликає утворення додаткових донорно-акцепторних зв'язків, які беруть участь у формуванні тетраедрів [ZnO₄]⁶⁻, які, у свою чергу, ізоморфно вбудовуються в кремнекисневий каркас і стабілізують заряд Al³⁺.

В алюмосилікатному розплаві алюміній знаходиться в тетраедричній координації за киснем, і входить в тримірний каркас, якщо його локальний заряд компенсується одно- та дво-валентними катіонами. Переважними при цьому є найбільш полімеризовані структурні одиниці: в побудові тримірного каркаса, в першу чергу, будуть використовуватися катіони K⁺ та Ca²⁺ і

лише потім Mg²⁺.

Визначення розрахункових значень структурних критеріїв (таблиця) дозволило обмежити інтервали складів модельних стекел для одержання захисних склокристалічних матеріалів. За результатами розрахунків можна зробити висновки, що для обраних складів стекел значення структурних критеріїв $K_{кр}$ та $K_{пр}$ свідчать про можливість одержання на їх основі склокристалічних матеріалів.

Для скла АСК-5 зі співвідношенням $\Psi_{B/Al} > 1$ майже весь алюміній збалансований лужними катіонами, які є зв'язаними з ним в каркасній структурі. Однак, залишається надлишок дво-валентних катіонів, які можуть виконувати роль модифікаторів каркасу та розділяють безперервну полевошпатову структуру на окремі блоки. При термічному обробленні такі ділянки непрямою структурі близькі за складом до полевошпатової стехіометрії здатні перебудовуватися та переходити в кристалічний стан. При цьому магній практично не бере участь у побудові каркасної структури і концентрується у висококатіонній мікрофазі.

Найвищим значенням показнику f_{Si} характеризується скло АСК-5, що вказує на його структурну міцність, та є важливим фактором при одержанні захисних склокристалічних матеріалів на його основі.

В обраній системі синтезовано склади стекел серії АСК з використанням вітчизняних сировинних матеріалів. Структура стекел після варіння є аморфною (АСК-1, АСК-2, АСК-4, АСК-5) та знепрозорою (АСК-3).

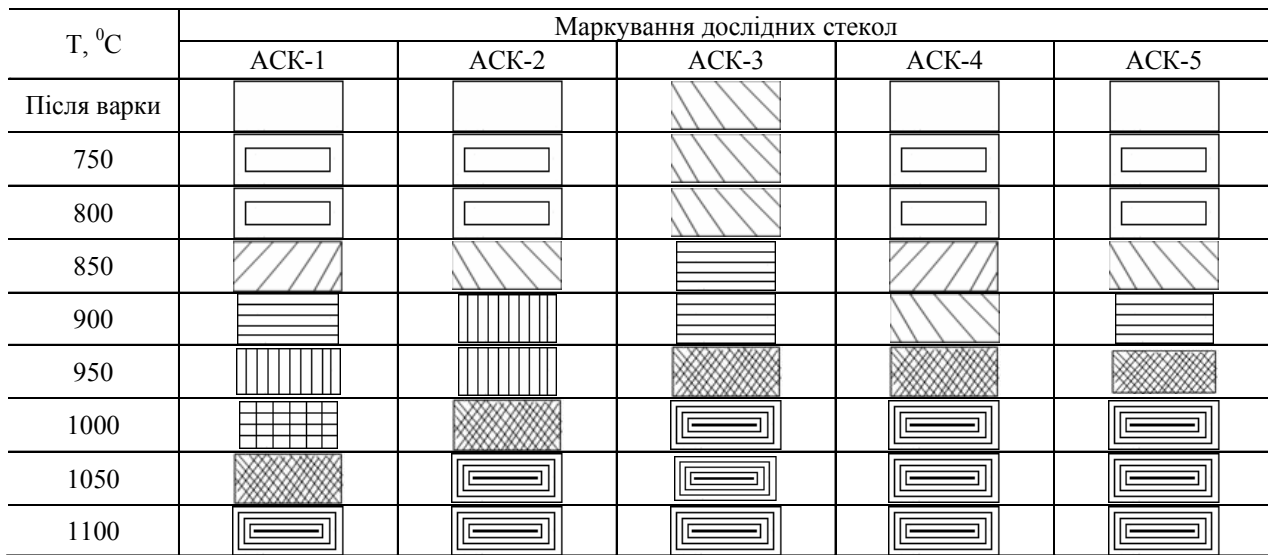
Для вибору режимів термічного оброблення було досліджено кристалізаційну здатність дослідних стекел. Характер кристалізації дослідних кальцієалюмосилікатних стекел, головним чином, залежить від співвідношення фазоутворюючих оксидів, виду та вмісту каталізаторів кристалізації, вмісту оксидів силіція, лужних та

лужноземельних металів, які визначають положення алюмінію у структурі скла.

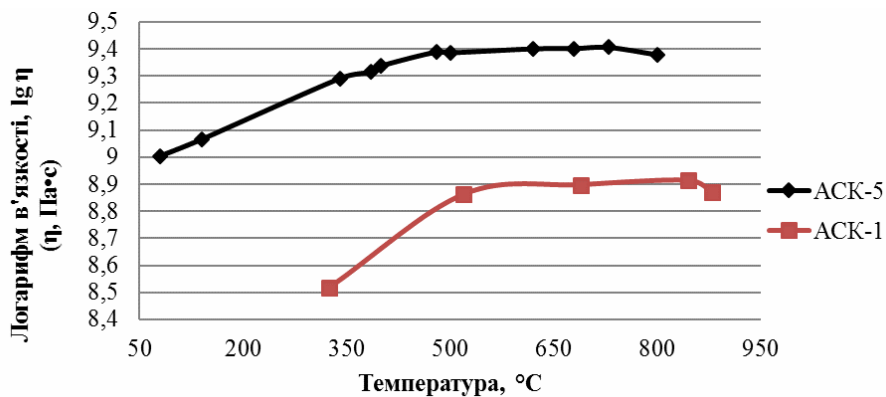
На відміну від більшості кальцієалюмосилікатних стекел, для яких кристалізація активно спостерігається в інтервалі температур 950–1000°C [8], для дослідних стекел, за виключенням скла АСК-3, характерним є зміщення процесу опалесценції в бік низьких температур 750–800°C. Це може бути пов'язано з наявністю у їх складі оксидів бору, фосфору та калію, які сприяють зниженню структурної в'язкості, що може сприяти розділенню склофаз та прискоренню процесу зародкоутворення. Наявність у структурі оксиду бору також прискорює процеси спікання [10] та знижує температури варіння та формування.

За даними градієнтно-термічного та петрографічного методів аналізу при подальшому підвищенні температур в інтервалі температур 850–1050°C для дослідних стекел спостерігається об'ємна кристалізація з поступовим збільшенням вмісту кристалічної фази анортиту до 50–70 об.% (рис. 1,а).

При підвищенні температури в інтервалі 1050–1250°C для дослідних стекел характерним є лише інтенсивне зростання кристалів анортиту. Рентгенофазовий аналіз дозволив встановити наявність піків з міжплощинними відстанями ($d=0,320$), які відповідають структурній модифікації триклинного анортиту. У цілому, найбільш інтенсивно кристалізація спостерігається для стекел АСК-1 та АСК-5, а найменш –



а



б

Рис. 1. Фазові перетворення (а) та в'язкість (б) в дослідних стеклах при термічному оброблці: прозорі; опалесценція; об'ємна кристалізація, вміст кристалічної фази: – 30 об.%, – 35 об.%, – 40 об.%, – 45 об.%, – 50 об.%, – 60 об.%, – 70 об.%

для АСК-4, однак механізм вказаного процесу є відмінним і визначається в'язкістю стекл.

Вплив в'язкості на кристалізаційну здатність твердорідних систем, до яких відносяться дослідні стекла, при охолодженні носить складний характер, так як поряд зі структурною в'язкістю, викликаною утворенням просторового каркаса, має місце кристалізаційна в'язкість унаслідок інтенсивного зародкоутворення, збільшення кількості кристалів та їх зростання [3]. Для дослідних стекл є характерною достатньо висока в'язкість ($\eta \approx 10^9$ Па·с) на ділянці інтервалу склування ($T_g - T_f$), яка є важливою умовою забезпечення процесу метастабільного фазового розділення за короткий термін. Це позначається на утворенні значної кількості зародків кристалів при температурі початку розм'якшення $T_f \approx 750 - 800^\circ\text{C}$ та формуванні ситалізованої структури при подальшому термічному обробленні стекл. Найбільш інтенсивно вказаний процес спостерігається для дослідних стекл АСК-1 та АСК-5 з $\eta = 10^{8,9}$ та $\eta = 10^{9,4}$ Па·с, відповідно (рис. 1,б), які характеризуються зниженням вмістом оксидів силіцію та алюмінію, що дозволяє поряд з фазовим розділенням, декілька знизити енергетичний бар'єр на шляху до структурно-хімічних перетворень. Підтвердженням цьому є зміна характеру термограм дослідних стекл при нагріванні (рис. 2).

Характерною особливістю дослідних стекл АСК-2, АСК-3, АСК-4 та АСК-5 є значний

інтервал склування, який знаходиться в межах $500 - 700^\circ\text{C}$ і пов'язаний з достатньо високою в'язкістю розплавів дослідних алюмосилікатних стекл. Для скла АСК-1 зміщення вказаного інтервалу до $500 - 640^\circ\text{C}$ є результатом зниження в'язкості за рахунок вмісту 35 мас.% оксиду силіцію й оксидів цинку та калію загальною сумою 5 мас.%. Це позначається на появі першого піка екзоэффекту на кривій ДТА для даного скла вже при 800°C . Незначна висота піка вказує на низький вміст кристалічної фази анортиту. При підвищенні температури від 860 до 1000°C спостерігається другий екзоэффект при $\approx 1000^\circ\text{C}$ зі значною площею ендоефекту, який йому передує та третій стрімкий екзоэффект при 1250°C . Для скла АСК-2 підвищення вмісту SiO_2 у його складі позначається на зростанні в'язкості в інтервалі склування та підвищенні температури появи першої кристалічної фази (840°C) та збільшенні її вмісту.

Підвищення вмісту каталізаторів TiO_2 та ZrO_2 для скла АСК-2 приводить до деякого укрупнення кристалічної фази в інтервалі температур від 920 до 1050°C , що відзначається на кривій термограми зміною нахилу кривої термограми зі стрімкого на більш пологий. Збільшення вмісту SiO_2 до 40–46 мас.% для стекл АСК-3 та АСК-4 приводить до зміни характеру термограми у напрямку зміщення процесу інтенсивної кристалізації в бік більш високих температур ($>950^\circ\text{C}$), що позначається на

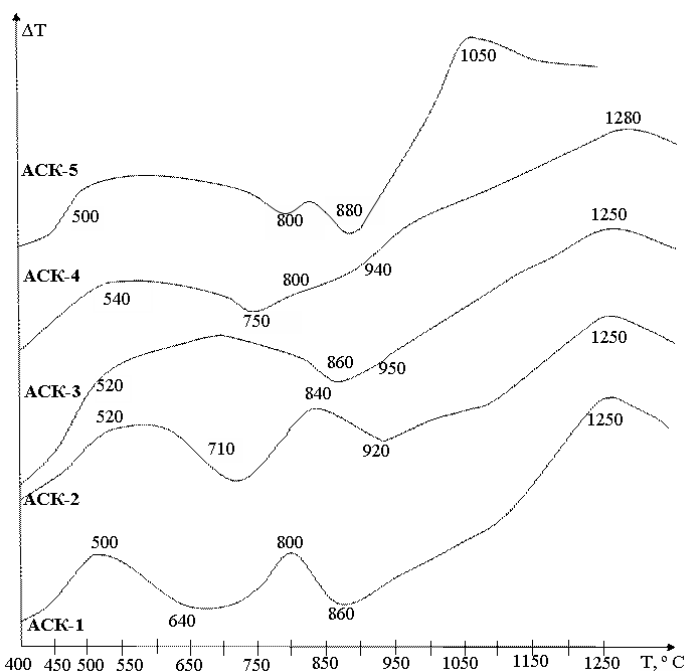


Рис. 2. Термічні ефекти в дослідних стеклах при їх термічному обробленні

збільшенні нахилу кривої термограми до 1250°C включно, що свідчить про збільшення розміру кристалів. Для скла АСК-3 особливо чітко спостерігається зміщення першого низькотемпературного екзоэффекту до $\approx 800^\circ\text{C}$. Вказаний процес реалізується шляхом інтенсивної кристалізації скла вже після варіння у кількості 35 об.% за рахунок вмісту у складі вихідного скла каталізаторів кристалізації $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 = 12$ мас.%. Однак, для вказаних дослідних стекел остаточне формування закристалізованої структури спостерігається в високотемпературній ділянці 1250–1280°C, що призводить до укрупнення кристалів та може позначитися на зниженні міцнісних властивостей склокристалічних матеріалів на їх основі.

Для дослідного скла АСК-5 ефективне зниження в'язкості (рис. 1,б) за рахунок зменшення кількості оксиду алюмінію у його складі та забезпечення зародкоутворення в діапазоні температур біля 750°C позначається на інтенсивному формуванні зародків в низькотемпературній ділянці 800°C та формуванні ситалізованої структури до температури 1050°C (рис. 2). Підтвердженням цьому є наявність стрімких високих екзоэффектів на термограмі скла АСК-5 при $T=850^\circ\text{C}$ та $T=1050^\circ\text{C}$.

Режими термічного оброблення дослідних стекел (таблиця) були обрані з урахуванням активного протікання процесу зародкоутворення (I стадія) та зростання кристалів з остаточним оплавленням та заліковуванням мікротріщин зразків (II стадія).

Структура склокристалічного матеріалу АСК-5 після низькотемпературної двостадійного термічного оброблення являє собою склофазу у якій рівномірно розподілені табличчасті кристали триклинного анортиту розміром близько

1 мкм у кількості 80 об.%, які орієнтовані в одному напрямку (рис. 3,а) та зміцнюють структуру матеріалу.

Відносно високі значення показника твердості за Віккерсом $\text{HV}=10,0$ ГПа та коефіцієнта інтенсивності напруг $K_{1c}=4,2$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ для розробленого склокристалічного матеріалу АСК-5 пов'язані зі структурними характеристиками ситалу, а саме з блокуванням мікротріщин порами та кристалічною фазою (рис. 3,б). Високі показники твердості та в'язкості руйнування розробленого матеріалу дозволять забезпечити можливість його використання в умовах високошвидкісних динамічних навантажень.

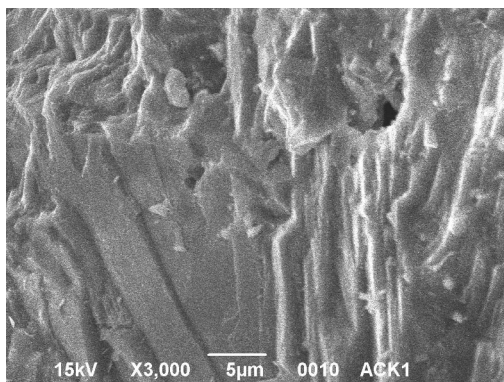
Забезпечення щільності розробленого матеріалу 2,75 г/см³ дозволить суттєво знизити вагу елементів для бронезахисту з його використанням та підвищити мобільність легкоброньованої техніки.

Висновки

Розроблено склади високоміцнісних анортитових склокристалічних матеріалів в умовах низькотемпературного термічного оброблення з використанням невартисної вітчизняної сировини. Визначено технологічні параметри одержання високоміцнісних полегшених склокристалічних матеріалів, які включають температуру та тривалість варіння, а також режими термооброблення, необхідні для формування тонкокристалічної взаємозв'язаної структури.

Визначено механізм фазоутворення кальцієалюмосилікатних скломатеріалів, який полягає у формуванні ситалізованої структури матеріалів, в умовах короткотривалого термічного оброблення, з наявністю кристалів триклинного анортиту у кількості 80 об.%, що є запорукою забезпечення його високої міцності.

Встановлено, що для розробленого анор-



а



б

Рис. 3. Структура склокристалічного матеріалу АСК-5 (а) та відбиток на його поверхні піраміди Віккерсу при навантаженні 5000 г (б)

титового склокристалічного матеріалу забезпечення високих механічних властивостей ($HV=10,0$ ГПа, $K_{IC}=4,2$ МПа·м^{1/2}) та щільності 2,75 г/см³ дозволяє вважати їх перспективними при розробці високоміцнісних полегшених бронеелементів для захисту легкоброньованої техніки.

Соціальний та економічний ефект від впровадження розроблених ударостійких матеріалів полягає у забезпеченні надійного захисту техніки та персоналу від високошвидкісних механічних уражень та підвищення конкурентоспроможності виробів за рахунок зниження їх вартості.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Zanotto E.D. A bright future for glass-ceramics // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2010. – Vol.89. – No. 8. – P.19-28.
2. Abdel-Hameed S.A.M., Bakr I.M. Effect of alumina on ceramic properties of cordierite glass-ceramic from basalt rock // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol.27. – No. 2-3. – P.1893-1897.
3. Thermal and dielectric properties of glass-ceramics sintered based on diopside and anorthite composition / Kim J., Hwang S., Sung W., Kim H. // *J. Electroceram.* – 2009. – Vol.23. – No. 2-4. – P.209-213.
4. Chen G., Liu X. Microstructure and properties of glass/ceramic composites sintered at low-temperature // *J. Chin. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol.34. – No. 8. – P.956-961.
5. Patent US 9640621 B2, Int. Cl. H 01 L 29/20, C 03 C 10/00. Glass-ceramic substrates for semiconductor processing / Beall G.H., Couillard J.G., Marjanovic S., Merkel G.A.; Corning Inc. – No. 0001485 A1; Filled Jun. 27, 2013; Date of Patent May 2, 2017; U.S. Cl H 01 L 29/201, C 03 C 3/062, C 03 C 3/087. – 8 p.
6. Duminis T., Shahid S., Hill R.G. Apatite glass-ceramics: a review // *Front. Mater.* – 2017. – Vol.3. – Article No. 59.
7. Beall G.H. Patent US 7465687 B2, Int. Cl. C 03 C 10/08, C 03 C 10/02, C 03 C 10/04. Tough cordierite glass-ceramics / Corning Inc. – No. 0281850 A1; Filled May 31, 2006; Date of Patent Dec. 16, 2008; U.S. Cl 501/9; 501/5; 501/10. – 6 p.
8. Raichel A., Nachumi A., Raichel S. Patent US 7284469 B2, Int. Cl. B 32 B 9/00. Protection from kinetic threats using glass-ceramic material / GlassCeram Ltd. – No. 0119104 A1; Filled Aug. 30, 2004; Date of Patent Oct. 23, 2007; U.S. Cl. 89/36.02. – 15 p.
9. Development of glass-ceramic high-strength material for personal armor protection elements / Savvova O., Bragina L., Voronov G., Sobol Y., Babich O., Shalygina O., Kuriakin M. // *Chem. Chem. Technol.* – 2017. – Vol.11. – No. 2. – P.214-219.
10. Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts / Marques V.M.F., Tulyaganov D.U., Agathopoulos S., Gataullin V.Kh., Kothiyal G.P., Ferreira J.M.F. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol.26. – No. 13. – P.2503-2510.

Надійшла до редакції 11.04.2019

DEVELOPMENT OF HIGH-STRENGTH ANORTHITE GLASSCERAMICS

O.V. Savvova^a, O.V. Babich^{a,*}, O.I. Fesenko^a, V.L. Topchy^a, O.V. Hristych^b

^a National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

^b National University of Civil Defence Of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

* e-mail: lenysjababich@ukr.net

The aim of the work is to develop the compositions of high-strength glass-ceramic materials based on calcium-aluminum silicate glasses under epy conditions of low-temperature heat treatment. The systems as catalysts of crystallization and modifying components for the production of high-strength calcium-aluminium silicate glass-ceramic materials were chosen. The compositions of high-strength anorthite glass-ceramic materials were developed using inexpensive domestic raw materials. The technological parameters of the production of high-strength lightweight glass-ceramic materials were determined, including the temperature and duration of glass melting as well as the conditions of heat treatment that are required for the formation of a fine-crystalline interconnected structure. It was established that it is advisable to provide a glass-ceramic structure of materials with the formation of anorthite as a main crystalline phase to fabricate calcium aluminium-silicate glass-ceramic materials with enhanced mechanical strength. This can be performed by directed low-temperature bulk crystallization of glass under the conditions of short-term heat treatment via the mechanism of phase separation. An anorthite glass-ceramic material with improved mechanical properties ($HV=10.0$ GPa, $K_{IC}=4.2$ МПа·м^{1/2}) and density of 2.75 g·cm⁻³ was developed. This material can be used for the development of high-strength lightweight armor elements to protect lightly armored vehicles.

Keywords: high-strength glass-ceramic materials; phase composition; crystallized structure; anorthite; armor elements.

REFERENCES

1. Zanotto E.D. A bright future for glass-ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 2010, vol. 89, no. 8, pp. 19-28.
2. Abdel-Hameed S.A.M., Bakr I.M. Effect of alumina on ceramic properties of cordierite glass-ceramic from basalt rock. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, pp. 1893-1897.
3. Kim J., Hwang S., Sung W., Kim H. Thermal and dielectric properties of glass-ceramics sintered based on diopside and anorthite composition. *Journal of Electroceramics*, 2009, vol. 23, pp. 209-213.
4. Chen G., Liu X. Microstructure and properties of glass/ceramic composites sintered at low-temperature. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, vol. 34, no. 8, pp. 956-961.
5. Beall G.H., Couillard J.G., Marjanovic S., Merkel G.A., Glass-ceramic substrates for semiconductor processing. Patent US, no. 9640621 B2, 2017.
6. Duminis T., Shahid S., Hill R.G. Apatite glass-ceramics: a review. *Frontiers in Materials*, 2017, vol. 3, article no. 59.
7. Beall G.H., Tough cordierite glass-ceramics. Patent US, no. 7465687 B2, 2008.
8. Raichel A., Nachumi A., Raichel S., Protection from kinetic threats using glass-ceramic material. Patent US, no. 7284469 B2, 2007.
9. Savvova O., Bragina L., Voronov G., Sobol Y., Babich O., Shalygina O., Kuriakin M. Development of glass-ceramic high-strength material for personal armor protection elements. *Chemistry & Chemical Technology*, 2017, vol. 11, no. 2, pp. 214-219.
10. Marques V.M.F., Tulyaganov D.U., Agathopoulos S., Gataullin V.Kh., Kothiyal G.P., Ferreira J.M.F. Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, pp. 2503-2510.