

О.В. Саввова, Г.К. Воронов, В.Л. Топчий, С.О. Рябінін, О.І. Фесенко

## ІОНООБМІННЕ ЗМІЦНЕННЯ ЛІТІЙАЛЮМОСИЛКАТНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗАХИСНОЇ ДІЇ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»  
бул. Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна, E-mail: savvova\_oksana@ukr.net

Зважаючи на інтенсивне наростання військової загрози та стрімкий розвиток засобів ураження у світі, необхідним є удосконалення бронееlementів для індивідуального та локального захисту, зокрема, за рахунок підвищення їх міцностних показників. Проаналізовано особливості технології іонообмінного зміцнення силікатів  $\beta$ -сподуменового складу, отриманих за скляною технологією. Метою даної роботи є розробка високоміцних літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів з використанням методу низькотемпературного іонообмінного зміцнення. Модифікування поверхні скла проводилось у парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж 2 годин за одно- та двостадійним механізмом. Температуру та тривалість обробки визначали з використанням методу диференціально-термічного аналізу. Структуру матеріалів та хімічний склад поверхневих шарів визначали методом електронного зондового мікроаналізу. Механічні властивості визначали з використанням стандартних матеріалознавчих методик.

Розроблено спосіб зміцнення літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів та визначено оптимальні технологічні параметри їх обробки в парах  $\text{NaNO}_3$  у взаємозв'язку з особливостями їх структури. Досліджено механізм іонного обміну та проаналізовано зміну структури поверхневого шару в дослідних скломатеріалах.

Встановлено, що іонообмінне зміцнення в парах нітрату натрію для склокристалічного матеріалу на основі дисилікату літію та  $\beta$ -сподуму забезпечує збільшення механічних властивостей матеріалу при збереженні основних експлуатаційних властивостей на рівні параметрів вихідного матеріалу. Це дозволить підвищити конкурентоспроможність вітчизняних захисних бронееlementів на світовому ринку.

**Ключові слова:** низькотемпературний іонний обмін, зміцнення, бронееlement, алюмосилікатні склокристалічні матеріали

### ВСТУП

Застосування захисних склокристалічних матеріалів (склокераміка) як елементів композиційного бронезахисту вимагає забезпечення жорстких вимог до їх основних фізико-механічних і експлуатаційних властивостей у зв'язку зі створенням сучасної високоефективної зброї та військової техніки. При цьому найбільш важливими показниками стійкості до дії високошвидкісних навантажень є наступні механічні властивості склокераміки:

- твердість ( $HV$ ) – визначає ефективність руйнування бронейного сердечника при взаємодії зі склокерамікою;
- міцність на стиснення ( $\sigma_{cm}$ ) – впливає на живучість бронееlementa при обстрілі;
- ударна в'язкість ( $KCU$ ) та в'язкість руйнування ( $K_{IC}$ ) – визначають живучість бронееlementa при обстрілі та в процесі експлуатації [1].

Зважаючи на інтенсивне наростання військової загрози та стрімкий розвиток засобів ураження у світі, необхідним є удосконалення бронееlementів для індивідуального та локального захисту, зокрема, за рахунок підвищення їх міцності. Традиційним методом зміцнення склокристалічних матеріалів є модифікування їх складу та/або режиму термічної обробки для збільшення вмісту кристалічної фази. Поряд з цим альтернативним методом зміцнення скломатеріалів є технологія іонообмінного зміцнення, застосування якого дозволяє забезпечити приріст міцності склокераміки зі збереженням найважливіших фізико-технічних властивостей. Сутність методу іонообмінного зміцнення полягає у заміні лужних іонів меншого радіуса в поверхневому шарі скла на більші лужні іони із зовнішнього середовища (пари, розплаву) при температурі нижче температури склування ( $T_g$ ). При цьому у поверхневих

парах скломатеріалу збільшується питомий об'єм структури і утворюються напруги стиснення [2, 3], які зміцнюють структуру.

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Найбільш значні досягнення в області іонообмінного зміцнення стекел та склокристалічних матеріалів були здобуті в НДІ технічного скла ім. В.Ф. Солінова, Українському НДІ скла, РХТУ ім. Д.І. Менделєєва, ОНВП «Технологія» (РФ), ДНВП «Кварцит» та ТОВ «Спецтехскло А» (м. Костянтинівка, Україна) [4].

В промислових умовах виробництва Костянтинівського ТОВ «Спецтехскло А» було встановлено можливість зміцнення технічних стекел і ситалів на їх основі: сподуменового складу марки АС-418 (система  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ), кордіеритового складу марки С-370 ( $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ), марки АС-380 (система  $\text{MgO} - \text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ) 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. 1) [5].

Для зміцнення промислових ситалів  $\beta$ -сподуменового складу, отриманих за скляною технологією, використовувалися методи комбінованого зміцнення, які включають в себе травлення в розчинах  $\text{HF}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на глибину до 300 мкм, що приводить до зниження поверхневої дефектності, і подальшу термообробку, при якій відбувається блокування поверхневих дефектів, в розплавах  $\text{NaNO}_3$  і  $\text{KNO}_3$ . Однак при травленні відбувається пошкодження поверхні зразків через розчинення залишкової склофази (табл. 1) [6]. Відомі роботи проведені в ОНВП «Технологія», які дозволили встановити, що обробка в парах  $\text{NaNO}_3$  дозволяє не лише знизити температуру і скоротити тривалість обробки виробу в розплаві, але й істотно (на 46 %) підвищити міцність склокристалічного матеріалу (ОТМ-357-У) (табл. 1) [4, 6].

**Таблиця 1.** 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	Джерело
АС-418	Травлення в $\text{HF}, \text{NaNO}_3$ (розплав), $450 \div 550$ °С, 1÷4 год	Підвищення $\sigma$ в 3, та $KCU$ в 3.6÷4.9 рази	Застосування для матеріалів, отриманих за скляною технологією; екологічні і технічні проблеми при використанні розчинів кислот; значна тривалість процесу	8
АС-023	$\text{KNO}_3$ (розплав) (90 мас. %), $\text{K}_2\text{SO}_4$ (розплав) (10 мас. %), 550 °С, 3 год	Підвищення $\sigma$ в 2 рази	Значна тривалість процесу	
АС-380	деревне вугілля (85 мас. %), $\text{K}_2\text{CO}_3$ (15 мас. %), 800 °С, 2 год	Підвищення $\sigma$ в 3 рази	Значна тривалість процесу	
Астро-ситал	$\text{KNO}_3$ (розплав), 480 °С, 1 год	Підвищення $\sigma$ в 2 рази		7
ЛБС	$\text{KNO}_3$ (розплав), 480 °С, 1 год	Підвищення немає	Ушкодження поверхні виробу	
Склоке-раміка	Травлення в $\text{HF}, \text{NaNO}_3$ (розплав) $450 \div 550$ °С, 0.5÷5.0 год	Підвищення $\sigma$ на 34 %	Ушкодження поверхні виробу	4
Склокрис-талічний матеріал	$\text{NaNO}_3$ (пари), $490 \div 550$ °С, 2÷5 год; $\text{NaNO}_3$ (розплав), $400 \div 420$ °С, 0.3÷0.5 год; $\text{NaNO}_3$ (розплав), $420 \div 440$ °С, 0.2÷0.3 год	Підвищення $\sigma$ на 40 %.	Значна тривалість процесу	6
ОТМ-357-У	$\text{NaNO}_3$ , $550 \div 600$ °С, 45÷60 хв, стадій обробки – 3	Підвищення $\sigma$ на 46 %	Значна тривалість процесу	9

Складністю відрізняється використання методу іонообмінного зміцнення для оптичних ситалів. Так, дослідження процесів зміцнення у розплаві нітрату калію промислового ситалу «Астроситал» та ситалу ЛБС, розроблених в РХТУ ім. Д.І. Менделєєва, дозволило встановити залежність класу шорсткості поверхні від температури обробки (табл. 1) [7]. Незважаючи на високу ефективність зміцнення в розплаві суміші солей калію, поверхня зразків ситалів на основі літійалюмосилікатних стекел пошкоджується, можливо, через наявність надлишкових напруг в поверхневих шарах матеріалу. Це пояснюється, в першу чергу, значним розміром радіуса іона  $K^+$  (1.33 Å), що заміщає іони  $Li^+$  (0.60 Å).

Однак, використання тристадійного режиму іонообмінної обробки, який застосовується для зміцнення склокристалічних матеріалів при виробництві радіопрозорих об'єктивів 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 їх структури та механічних властивостей.

**Особливості технології зміцнення іонообмінної обробкою склокристалічного матеріалу.** Тривалий час основним напрямком розробки матеріалів із використанням іонообмінної обробки було одержання промислових стекел зі зміцненим поверхневим шаром [2]. Використання вказаного методу для зміцнення склокристалічних матеріалів має свою специфіку: в процесі зміцнення бере участь як залишкова склофаза, так і кристалічна фаза. У результаті цього в поверхневому шарі матеріалу можуть різко змінюватися показник заломлення та температурний коефіцієнт лінійного розширення кожної із фаз, що може призвести до зниження світлопропускання і зміни термічних властивостей матеріалів [7].

Також важливим параметром позитивної реалізації іонообмінної обробки склокристалічних матеріалів є врахування особливостей структури при їх одержанні за скляною або керамічною технологією. Так, кристалічна

структура матеріалу, отриманого за скляною технологією, формується в матриці скла і розподіляється в ній рівномірно. Кристалічна структура матеріалу, одержаного за керамічною технологією, формується в процесі спікання окремих частинок скла і кристалізація відбувається переважно з поверхні окремих зерен, так що залишкова склофаза знаходиться всередині кристалічної оболонки. Вказані відмінності в структурі матеріалів в подальшому впливають на механізм іонообмінного зміцнення.

Ступінь іонообмінного зміцнення суттєво залежить від складу скла, який визначає дифузійну рухливість лужних іонів. За даними А.М. Бутасєва [2], до факторів, які ускладнюють дифузію іонів в силікатних стеклах, слід віднести:

- наявність протиіонів, які значно різняться за рухливістю;
- наявність області просторового заряду, що компенсує з боку скла заряд поверхні;
- зміни характеру взаємодії протиіона з фіксованим іоном (аніонна матриця скла);
- утворення стискаючих або розтягуючих напруг в залежності від співвідношення між радіусами іонів, що обмінюються.

В цілому, виходячи з 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 блокуючої дії іонів  $Me^{2+}$  за допомогою добутку цих параметрів. Встановлено, що наявність у складі стекел катіонів, у яких добуток  $(F \cdot r)^3$  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  $Na^+$ , то блокуючий ефект катіонів  $Me^{2+}$  посилюється в міру наближення значення його  $(F \cdot r)^3$  величини до аналогічної величини для іона натрію. Найбільш близький збіг спостерігається для іонів кальцію, цинку, кадмію та стронцію. У результаті зміни співвідношення між радіусами іонів, що обмінюються, можуть змінюватися щільність і об'єм склокристалічних матеріалів, стимулюватися його кристалізація, ліквідація і т.п. [10].

Формування об'ємної закристалізованої структури склокристалічних матеріалів, особливо в умовах метастабільного фазового розділення, впливає на рухливість

мікронеоднорідних областей структури (області флуктуації, зародки кристалів, кристалічні фази) та визначає повільний релаксаційний процес. Залишкова аморфна фаза може підвищувати швидкість процесу реакції, що пов'язано з локальними флуктуаційними деформаціями кремнекисневого каркасу [10]. Релаксаційні процеси визначають розсіювання енергії в неорганічних стеклах при їх деформації, що обумовлює внутрішнє тертя, є важливим фактором, який визначає особливості в'язкопружних характеристик поведінки матеріалів при механічних впливах [11]. Причиною додаткової релаксації є утворення поверхневих мікротріщин, що призводять до «механічної» релаксації стискаючих напруг. Тріщини на поверхні зміцненого скла можуть утворюватися в результаті оборотності реакції розриву зв'язку Si–O–Si або перебігу інших структурно-хімічних процесів [2].

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 міцностними властивостями матеріалів.

#### ПОСТАНОВКА МЕТИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою даної роботи є розробка високоміцних літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів з використанням методу низькотемпературного іонообмінного зміцнення.

Модифікування поверхні скла проводилось в дві стадії за наступною методикою. Скляні зразки діаметром 15 мм та висотою 10 мм, які були відполіровані на установці ОЕС 500 за допомогою суконного круга (90 об/хв) впродовж 5÷7 хв, нагрівали у парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж 2 год з проміжним охолодженням через 1 год до 50÷100 °С та повторним нагрівом (у корундовому тиглі, щільно закритому кришкою). Температуру та тривалість обробки визначали експериментальним шляхом з використанням методу диференціально-термічного аналізу на дериватографі Q-1500Д системи Paulik-Paulik-Erdly за дилатометричною кривою від

температури початку склування  $T_g$  до температури початку розм'якшення  $T_f$  [7].

Структуру склокристалічних матеріалів та хімічний склад поверхневих шарів визначали кількісним методом електронного зондового мікроаналізу на скануючому електронному мікроскопі *PEM TescanMira 3LMU* з використанням енергодисперсійного спектрометра *Oxford X-Max 80 mm<sup>2</sup>*. Міцність на стиск, твердість за Віккерсом та показник тріщиностійкості матеріалу визначали з використанням приладу ТП-2 згідно з ГОСТ 9450-76.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для іонообмінного зміцнення були обрані зразки захисних склокристалічних матеріалів, які розроблено на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», а саме:

– 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.

Розроблені склокристалічні матеріали в умовах низькотемпературної двостадійної термічної обробки характеризуються об'ємно-закристалізованою тонкодисперсною структурою з наявністю  $\beta$ -сподумену (СП-10) та дисилікату літію (СЛ-12).

Для склокристалічного матеріалу СЛ-12 спостерігається формування пластинчастих або призматичних кристалів дисилікату літію (рис. 1 а I) розміром близько 0.4 мкм; для СП-10 – подовжених призматичних кристалів  $\beta$ -сподумену (рис. 1 б I) розміром до 1.0 мкм, пов'язаних кінцями один з одним (рис. 1 б II), що дозволяє забезпечити їх високі експлуатаційні властивості (табл. 2) [11, 12].

За характером структури дослідні СКМ можна віднести до комбіновано-дефектних ситалів, для яких об'ємні тріщини менш розвинені, аніж дефекти поверхні. Такі ситали можуть бути зміцнені шляхом іонообмінної обробки [5].

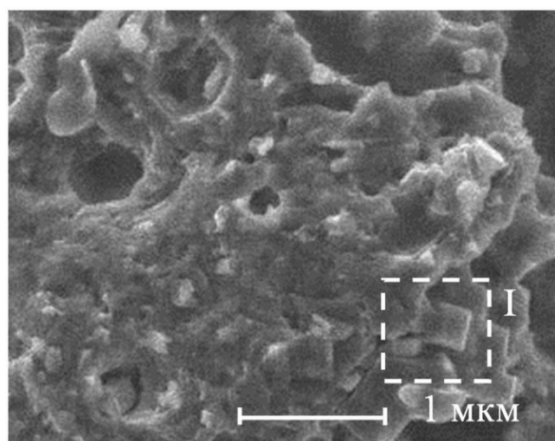
Для зразка склокристалічного матеріалу СЛ-12, отриманого за скляною технологією, характерною є практично непориста структура. Для зразка склокристалічного

матеріалу СП-10, який сформовано за керамічною технологією методом шлікерного лиття, у відливці спостерігається незначна кількість (близько 10 об. %) відкритих пор.

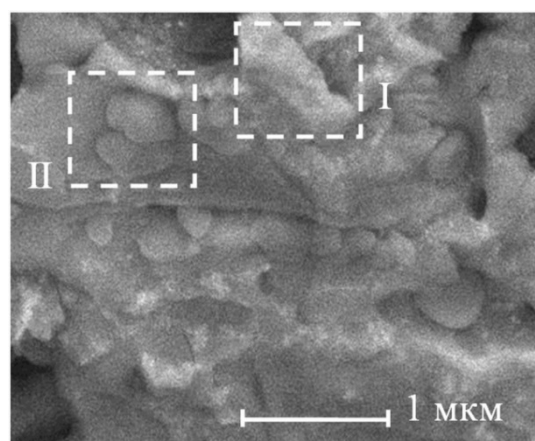
Наявність мікроскопічних пор є характерним об'ємним дефектом, який може призвести до зниження механічних властивостей матеріалу після відпалу [13].

**Таблиця 2.** Відмінності за хімічним складом модельних стеклокристалічних матеріалів, температурно-часових режимів варки та обробки з характеристикою основних кристалічних фаз після термічної обробки

Маркування	Відмінності за хімічним складом розроблених стеклокристалічних матеріалів, мас. %			Каталізатори кристалізації та освітлювачі	Температура варки, °С	Інтервал склування $T_g-T_f$ , температури: відпалу ( $T_0$ ), стадій термічної обробки та їх тривалість ( $\tau$ )				Характеристика основних кристалічних фаз в ситах після термічної обробки			
	Фазоутворюючі компоненти					$T_g-T_f$	$T_0, ^\circ\text{C} / \tau, \text{хв}$	I ст		II ст		Вид	Кількість, об. %
	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>					$T, ^\circ\text{C} / \tau, \text{хв}$	$T, ^\circ\text{C} / \tau, \text{хв}$				
СП-10	8.0	20.0	60.0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnO, CeO <sub>2</sub>	1450	440÷640	–	550 / 120	850 / 120	$\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	85		
СЛ-12	15.0	2.0	60.0	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>	1270	450÷580	450 / 30	630 / 30	850 / 5	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , $\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	50		



*a*



*b*

**Рис. 1.** Мікроструктура склокристалічних матеріалів СЛ-12 (*a*) та СП-10 (*б*) після термічної обробки

Для склокристалічного матеріалу СП-10 в процесі термічної обробки залякування пор відбувається за механізмом в'язкої течії за рахунок забезпечення в'язкості  $10^{9.5}$  Па·с в області зародкоутворення кристалів близько  $T_f$ . Оптимальним слід вважати такий хід кривої залежності від температури, коли максимум її зсунутий в область температур нижче точки розм'якшення, тобто в область значень в'язкості вище  $10^8$  Па·с.

Досягнення практично нульової пористості для дослідного скла СП-10 після термічної обробки реалізується також за рахунок проростання кристалів у структурі. Цей процес реалізується за рахунок забезпечення термічної обробки на II стадії (850 °С), що є більшою за температуру кристалізації  $\beta$ -сподумену ( $\approx 800$  °С). Однак, при високотемпературній термічній обробці слід враховувати побічні процеси, які

змінюють структуру скла, наприклад, ріст кристалів більше 1 мкм. З цією метою було скорочено тривалість обробки склокристалічного матеріалу на першій та на другій стадії до 2 год.

Дослідження зразків після проведення іонообмінної обробки дослідних зразків склокристалічних матеріалів дозволило встановити наступне. На першій стадії при обробці зразків дослідних склокристалічних матеріалів СЛ-12 та СП-10 над розплавом нітрату натрію при температурі вище 500 °С на поверхню виробу впливає аерозоль, що складається з найдрібніших крапель розплаву, у результаті 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 год. Нижче 500 °С іонний обмін триває з малою швидкістю і ефективність процесу зміцнення суттєво знижується, а вище 550 °С в матеріалах виникають перенапруги, що викликають пошкодження поверхні.

Так при подальшій обробці на другій стадії у парах 550 °С впродовж 1 год спостерігається зниження світлопропускання ( $T$ ) зразка СЛ-12 до 50 %. Це може бути пов'язано з наближенням температури іонообмінної обробки до температури початку розм'якшення  $T_f$ , при якій утворюється значна кількість зародків кристалів метасилікату літію за рахунок процесу метастабільного фазового розділення та, як наслідок, прояву опалесценції. При подальшій обробці склокристалічного матеріалу СП-10 у парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж однієї години також не спостерігалось зміни характеру поверхні матеріалу (наявності раковин, розтріскувань, відшаровувань). Збільшення тривалості витримки склокристалічного матеріалу СП-10 до двох годин у парах  $\text{NaNO}_3$  на другому етапі призводить до порушення суцільності поверхні. Між першою і другою стадіями обробки склокристалічного матеріалу СП-10 у парах  $\text{NaNO}_3$  виріб охолоджують в печі до 50÷100 °С для стабілізації зміцненого шару.

Дослідження розподілення елементів вглиб поверхневого шару після іонообмінної обробки в парах  $\text{NaNO}_3$  зразків дослідних склокристалічних матеріалів СП-10 та СЛ-12 дозволило встановити характер модифі-

кування поверхні. Фізико-хімічні процеси, які забезпечують ефект зміцнення, полягають в іонному обміні  $\text{Li}^+$  на  $\text{Na}^+$ , що супроводжується виникненням стискаючих напруг в поверхневих шарах матеріалу і блокуванням поверхневих і об'ємних дефектів на глибині до 252 та 296 мкм відповідно. При цьому максимальна товщина сформованого дифузійного шару, що містить іони  $\text{Na}^+$ , для склокристалічного матеріалу СЛ-12 складає вже 296 мкм після обробки в парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж 1 год з вмістом натрію 6.28 мас. % (рис. 2). В цілому при дослідженні зміни вмісту елементів вглиб зразка спостерігається стрімке зменшення вмісту 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, знаходиться в «пастках», недоступних для обміну [14]. В цілому ступінь обміну іонів в поверхневому шарі скла зростає зі збільшенням температури і тривалості іонообмінної обробки.

Дослідження структури СЛ-12 та СП-10 дозволило встановити, що в ІЧ-спектрах матеріалів (рис. 3) спостерігаються широка смуга валентних коливань ( $\nu$ ) в області 900÷1200  $\text{cm}^{-1}$  з глибоким максимумом при 1050  $\text{cm}^{-1}$  та деформаційними коливаннями при 470  $\text{cm}^{-1}$  зв'язків  $\text{Si-O-Si}$  в складних силікатних аніонах [15] і немістковими коливаннями  $-\text{Si-O}-\dots\text{Me}^+$  з максимумом близько 1005  $\text{cm}^{-1}$  [16]. Після іонообмінної обробки матеріалів у результаті взаємодії оксидів силіцію та натрію, незважаючи на збереження координації атомів силіцію відносно кисню, безперервність кремнекисневого каркасу скла порушується за рахунок часткових обривів зв'язків  $\text{Si-O-Si}$ , що поєднують тетраедри між собою. Тому для дослідних матеріалів після іонообмінної обробки інтенсивність поглинання смуги з максимумами в області 1030÷1100  $\text{cm}^{-1}$  є меншою, що свідчить про зменшення кількості зв'язків у кремнекисневому тетраедрі  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  [17].

Свідченням перебігу процесу іонного обміну між іонами  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$  в поверхневих шарах матеріалів зростає інтенсивність смуги в області коливань 1005÷1010  $\text{cm}^{-1}$ , яка обумовлена коливаннями атомів в зв'язках

–Si–O<sup>-</sup> ... Li<sup>+</sup>, та поява деформаційних коливань в області 400÷660 см<sup>-1</sup>, які відносяться до зв'язку Si–O–Me (Me–лужний або лужноземельний метал) [18]. Найбільш інтенсивні смуги з максимумами близько 530, 610 та 660 см<sup>-1</sup> спостерігаються для склокристалічного матеріалу СЛ-12; для СП-10 – 660 та 620 см<sup>-1</sup>. Також для матеріалів

після іонного обміну спостерігається поява смуги поглинання при 850 см<sup>-1</sup>, яка є характерною для ланцюгових силікатів з валентними симетричними коливаннями O–Si–O [19]. Це може бути пов'язано з формуванням і ростом зародків β-сподумену та метасилікату літію поблизу температури склування.

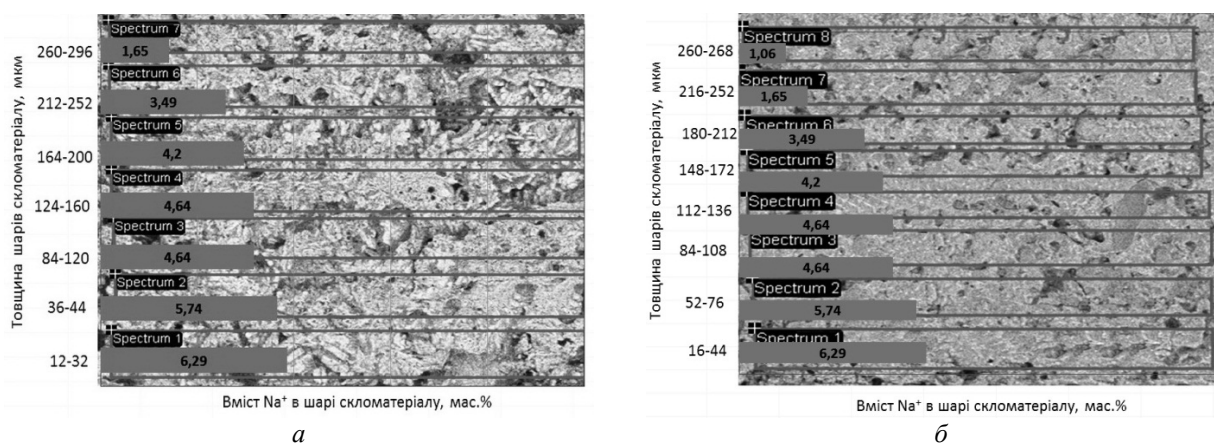


Рис. 2. Розподіл Na<sup>+</sup> вглиб від поверхні зразків дослідних склокристалічних матеріалів СЛ-12 (а) та СП-10 (б) після іонообмінної обробки

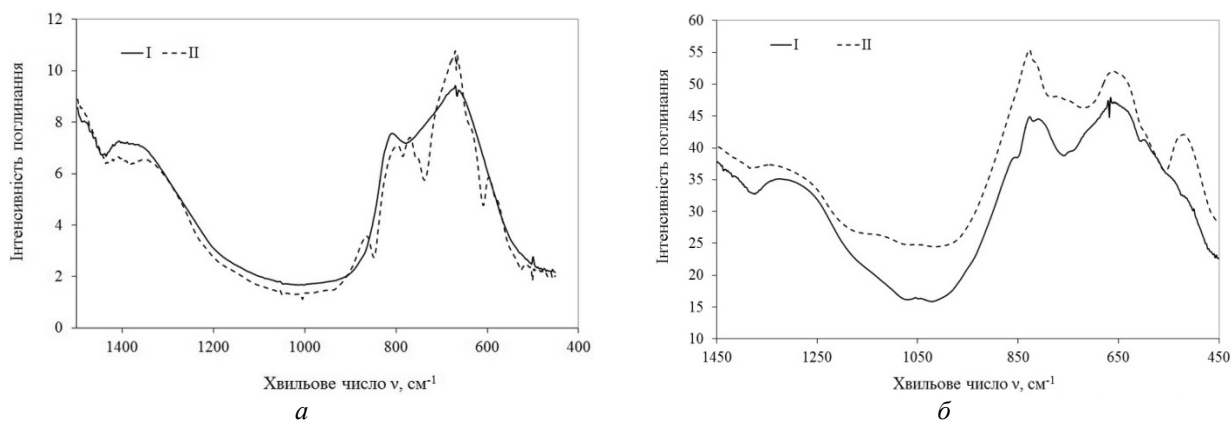


Рис. 3. ІЧ-спектри дослідних склокристалічних матеріалів СЛ-12 (а) та СП-10 (б) до (крива I) та після (крива II) іонообмінної обробки

Підтвердженням цьому є поява в ІЧ-спектрі матеріалу СЛ-12 коливання груп [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> при 640 см<sup>-1</sup> та зростає інтенсивність смуги при 786 см<sup>-1</sup>, характерних для дисилікату літію, та появою в ІЧ-спектрі склокристалічного матеріалу СП-10 чіткої смуги при 740 см<sup>-1</sup>, характерної для β-сподумену. Для матеріалу СП-10 область частот, характерних для β-сподумену, звужується до 750÷760 см<sup>-1</sup> при порівнянні з

вихідним матеріалом, для якого фіксуються чіткі смуги поглинання β-сподумену при 740, 780 см<sup>-1</sup>. Також після іонообмінного зміцнення зникає смуга β-сподумену при 580 см<sup>-1</sup>. Різниця в характері структури дослідних матеріалів після іонообмінної обробки пояснюється їх здатністю до формування зародків кристалів при температурі склування. При цьому для матеріалу СЛ-12 вказаний процес триває з

більшою інтенсивністю внаслідок наявності широкої області фазового розподілення за рахунок несумісності груп  $[\text{PO}_3]^{n-}$ ,  $[\text{ZnO}_4]$  та  $[\text{BO}_4]$ .

Для дослідних матеріалів СП-10 та СЛ-12 після іонообмінного зміцнення зростає інтенсивність смуги поглинання при 1380 та 1420  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно, які є характерними для зв'язків  $\text{P}=\text{O}$ . Це може вказувати на зміну періоду ідентичності від двох – для ланцюгів з вмістом літію, до трьох – для ланцюгів з вмістом натрію [20]. Також для матеріалу СП-10 характерною є смуга поглинання груп  $[\text{PO}_3]^{n-}$  ( $\nu_3\text{P}-\text{O}-\text{P}$ ) при 820  $\text{cm}^{-1}$ , яка зберігається і після іонообмінного зміцнення, за рахунок збільшення вмісту у складі матеріалу оксиду фосфору до 3 мас. %.

Показники механічних властивостей для склокристалічних матеріалів, зміцнених в парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж однієї години для СЛ-12 та двох годин для СП-10, відповідно, зростають, однак з різною інтенсивністю (табл. 3). Менший приріст твердості за Віккерсом (до 18 %) для склокристалічного

матеріалу СП-10 може бути пов'язаний з вмістом у складі матеріалу 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 і від блокуючого ефекту катіонів лужноземельних металів. Слід зазначити, що високий вміст оксиду літію у стеклах може призвести до спільного руху великих структурних одиниць в процесі іонообмінної обробки, вигину і спотворення, або навіть часткового розриву чи деформації кута зв'язків  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  [14]. Це може позначитися на зниженні механічних властивостей скломатеріалів.

Для склокристалічного матеріалу СЛ-12 забезпечення вмісту оксиду літію у кількості 15 мас. % дозволяє підвищити твердість по Віккерсу на 22 %, міцність на стиск на  $\approx 25$  % після іонообмінної обробки в парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж 1 год.

**Таблиця 3.** Механічні властивості вихідних склокристалічних матеріалів та після іонообмінної обробки

СКМ	Механічні властивості вихідних склокристалічних матеріалів			Механічні властивості склокристалічних матеріалів після іонообмінної обробки		
	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>0.5</sup>	$HV$ , ГПа	$\sigma_{cm}$ , ГПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>0.5</sup>	$HV$ , ГПа	$\sigma_{cm}$ , ГПа
СЛ-12	3.10	8.74	650	3.25	11.50	810
СП-10	3.40	8.90	750	3.50	10.80	820

Отже, зміцнення розроблених склокристалічних літійалюмосилікатних матеріалів шляхом низькотемпературного іонного обміну дозволяє суттєво підвищити їх механічні властивості при збереженні високих експлуатаційних характеристик вихідних ситалів.

### ВИСНОВКИ

Проведено аналіз розробок зі зміцнення склокристалічних матеріалів з вмістом сподумену та дисилікату літію, зокрема, методом іонообмінної обробки. Досліджено особливості технології зміцнення іонообмінної обробкою склокристалічних матеріалів.

Розроблено спосіб зміцнення літійалюмосилікатних склокристалічних

матеріалів та визначено оптимальні технологічні параметри обробки розроблених склокристалічних матеріалів в парах  $\text{NaNO}_3$  у взаємозв'язку з особливостями їх складу та структури: для СП-10 з вмістом кристалічної фази  $\beta$ -сподумену у кількості до 85 об. % у 2 стадії при 550 °С тривалістю 1 год для кожної стадії з охолодженням до 50÷100 °С між стадіями та СЛ-12 з вмістом кристалічної фази дисилікату літію і  $\beta$ -сподумену у загальній кількості  $\approx 50$  % у 1 стадію при 450 °С тривалістю 1 год.

Досліджено механізм іонного обміну між іонами літію та натрію, що супроводжуються структурними перетвореннями в матеріалах і підтверджуються зростанням інтенсивності смуги в області коливань 1005÷1010  $\text{cm}^{-1}$ , та появою деформаційних коливань в області



400÷660 см<sup>-1</sup>, які обумовлені коливаннями атомів в зв'язках –Si–O<sup>-</sup> ... Li<sup>+</sup>. Проаналізовано відповідну зміну структури поверхневого шару в дослідних скломатеріалах та визначено вміст натрію і товщину дифузійного шару, що містить іони Na<sup>+</sup>, який досягає 252 та 296 мкм.

Встановлено, що іонообмінне зміцнення, яке включає обробку в парах нітрату натрію для склокристалічного матеріалу на основі дисилікату літію та двостадійну обробку в парах нітрату натрію, з проміжним

охладженням до 50÷100 °С для склокристалічного матеріалу на основі β-сподумену забезпечує збільшення механічних властивостей матеріалу ( $K_{IC} = 3.25; 3.50 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}; HV = 10.8; 11.5 \text{ ГПа}; \sigma_{cm} = 810; 820 \text{ МПа}$ ) при збереженні основних експлуатаційних властивостей на рівні параметрів вихідного матеріалу. Це дозволить підвищити конкурентоспроможність вітчизняних захисних бронеелементів на світовому ринку.

## Іонообмінне упрочнення литийалюмосиликатных стеклокристаллических материалов защитного действия

О.В. Саввова, Г.К. Воронов, В.Л. Топчий, С.А. Рябинин, А.И. Фесенко

Национальный технический университет «Харьковский Политехнический Институт»  
ул. Кирпичева, 2, Харьков, 61002, Украина, savvova\_oksana@ukr.net

*Учитывая интенсивное нарастание военной угрозы и стремительное развитие средств поражения в мире, необходимо совершенствование бронезащитных элементов для индивидуальной и локальной защиты, в частности, за счет повышения их прочностных показателей. Проанализированы особенности технологии ионообменного упрочнения ситаллов β-сподуменового состава, полученных по стеклянной технологии. Целью данной работы является разработка высокопрочных литийалюмосиликатных стеклокристаллических материалов с использованием метода низкотемпературного ионообменного упрочнения. Модифицирование поверхности стекла проводилось в парах NaNO<sub>3</sub> в течение 2 часов по одно- и двухстадийному механизму. Температуру и продолжительность обработки определяли с использованием метода дифференциально-термического анализа. Структуру материалов и химический состав поверхностных слоев определяли методом электронного зондового микроанализа. Механические свойства определяли с использованием стандартных материаловедческих методов.*

*Разработан способ упрочнения литийалюмосиликатных стеклокристаллических материалов и определены оптимальные технологические параметры их обработки в парах NaNO<sub>3</sub> во взаимосвязи с особенностями их структуры. Исследован механизм ионного обмена и проанализировано изменение структуры поверхностного слоя в исследуемых стекломатериалах.*

*Установлено, что ионообменное упрочнение в парах нитрата натрия для стеклокристаллического материала на основе дисилката лития и β-сподумена обеспечивает увеличение механических свойств материала при сохранении основных эксплуатационных свойств на уровне параметров исходного материала. Это позволит повысить конкурентоспособность отечественных защитных бронезащитных элементов на мировом рынке.*

**Ключевые слова:** *низкотемпературный ионный обмен, упрочнение, бронезащитный элемент, алюмосиликатные стеклокристаллические материалы*

## Ion-exchange strengthening of lithium-aluminosilicate glass-ceramic protective materials

O.V. Savvova, G.K. Voronov, V.L. Topchiy, S.A. Ryabinin, O.I. Fesenko

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"  
2 Kyrpychova Str., 61002, Kharkiv, Ukraine, savvova\_oksana@ukr.net

*In view of the intensive increase of the military threat and the rapid weapons development in the world, it is necessary to improve the armored elements for individual and local protection, in particular, by increasing their strengths and hardness characteristics. The peculiarities of the technology of the ion-exchange hardening of  $\beta$ -spodumene glass-ceramics obtained by glass technology are analyzed. The purpose of this work is to develop high-strength lithium-aluminum silicate glass-ceramic materials using the method of low-temperature ion-exchange hardening. Modification of the glass surface was carried out in sodium nitrate vapor for 2 hours under one- and two-stage mechanism. The temperature and processing time were determined using the method of differential-thermal analysis. The structure of materials and the chemical composition of the surface layers were determined by the method of electron probe microanalysis. Mechanical properties were determined using standard material-based techniques.*

*The method of hardening lithium-aluminum silicate glass-ceramic materials has been developed and the optimal technological parameters of their treatment in sodium nitrate vapors are determined in connection with the peculiarities of their structure. The ion-exchange mechanism was studied and the structure of the surface layer in the experimental glass-ceramic materials was analyzed.*

*It has been found that ion-exchange hardening in sodium nitrate vapors for glass crystalline material based on lithium disilicate and  $\beta$ -spodumene provides an increase in mechanical properties of the products while preserving the basic performance properties at the level of the parameters of the base material. This will increase the globally competitiveness of domestic protective armored elements.*

**Keywords:** low-temperature ion-exchange, hardening, armor-iron, lithium-aluminum silicate glass-ceramic materials

### ЛІТЕРАТУРА

1. Григорян В.А., Кобылкин И.Ф., Маринин В.М., Чистяков Е.Н. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / Под ред. В.А. Григоряна. – Москва: РадиоСофт, 2008. – 406 с.
2. Бутаев А.М. Прочность стекла. Ионообменное упрочнение. – Махачкала: ДГУ, 1997. – 253 с.
3. Литатъев А.С., Плотникова А.С., Спиридонов Ю.А. и др. Ионообменное упрочнение боросиликатных стекол в калиевой селитре и хлориде натрия // Успехи химии и химической технологии. – 2013. – Т. XXVII, № 5. – С. 54–61.
4. Суздальцев Е.И., Рожкова Т.И., Зайчук Т.В. Особенности ионообменного упрочнения стеклокерамического материала литийалюмосиликатного состава и влияние технологических факторов на степень упрочнения // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 11. – С. 35–39.
5. Брагіна Л.Л., Саввова О.В., Бабіч О.В., Соболев Ю.О. Структура та властивості склокристалічних матеріалів монографія. – Харьков: ООО "Компанія СМІТ", 2016. – 253 с.
6. Пат. 2272004 РФ МПК С03С 10/12, С03С 21/00 Способ упрочнения изделий из стеклокристаллического материала бета-сподуменового состава путем ионного обмена / Суздальцев Е.И., Русин М.Ю., Рожкова Т.И., Ипатова Н.И., Зайчук Т.В., Сулова М.А., Балакина Л.И. – Оубл. 2006.
7. Пузанова Е.Г., Мартюхова Д.А., Сигаев В.Н. и др. Ионообменное упрочнение оптических ситаллов литийалюмосиликатной системы // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX, № 7. – С. 93–95.
8. Гомон В.М., Дубовик В.Н., Райхель А.М. и др. Упрочнение ситаллов // Стекло и керамика. – 1991. – № 9. – С. 9–11.
9. Райхель А.М., Непомнящий О.А., Ивченко Л.Г., Трушина Н.Л. Трещиностойкость технических стекол и ситаллов // Стекло и керамика. – 1993. – № 6. – С. 18–19.

10. Рожкова Т.И. Разработка метода упрочнения радиопрозрачных изделий из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.17.11/ФГУОНПП «Технология». – Обнинск, 2009. – 16 с.
11. Feih S., Manatpon K., Mathys Z. et al. Strength degradation of glass fibers at high temperatures // J. Mater. Sci. – 2009. – V. 44, N 2. – P. 392–400.
12. Старцев Ю.К., Привень А.И. Расчет свойств и напряжений в слоях стекла, модифицируемых ионным обменом. 2. Релаксация свойств тонкого слоя стекла после быстрого изменения его состава // Физика и химия стекла. – 1996. – Т. 22, № 2. – С. 137–145.
13. Савцова О.В., Топчий В.Л., Смирнова Ю.О., Петров Д.В. Вплив в'язкості на формування структури оптично прозорих склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію в процесі термічного оброблення // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – № 6. – С. 89–96.
14. Savvova O., Babich O., Voronov G., Ryabinin S. High-strength spodumene glass-ceramic materials // Strength of materials. – 2017. – V. 49, N 3. – P. 488–495.
15. Бетехтин В.И. Пористость и механические свойства твердых тел // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 1998. – Т. 3, Вып. 3. – С. 209–210.
16. Копачевский В., Бойков В. Определение легких элементов (Li, Be, B) в стеклах с помощью анализатора LEA-S500 // Аналитика. – 2013. – № 6. – С. 56–59.
17. Еремьяшев В.Е., Трофимов Е.А., Аникеев А.Н. Влияние воды на структуру и др. щелочных боросиликатных стекол // Вестник ЮУрГУ. Серия: Физическая химия. – 2012. – № 36. – С. 24–28.
18. Лавров Р.В. Особенности процессов стеклообразования при использовании гидроксидов металлов: дис. ... канд.технич.наук.05.17.11 / БГТУ им. В.Г. Шухова – Белгород, 2015. – 182 с.
19. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – Москва: МГУ, 1967. – 187 с.
20. Соколов И.А., Мурын И.В., Крийт В.Е. и др. Стрoение анионной матрицы щелочных фосфатных стекол // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика, Химия. – 2012. – Вып. 4. – С. 54–73.

#### REFERENCES

1. Grigorjan V.A., Kobylkin I.F., Marinin V.M., Chistjakov E.N. *Materialy i zashhitnye struktury dljal okal'nogo i individual'nogo bronirovanija*. (Moscow: Radio Soft, 2008). [in Russian].
2. Butaev A.M. *Prochnost'stekla. Ionoobmennoe uprochnenie*. (Mahachkala: DSU, 1997). [in Russian].
3. Lipat'ev A.S., Plotnikova A.S., Spiridonov Ju.A., Lotarev S.V., Mamadzhanova E.H., Sigaev V.N. Ionoobmennoe uprochnenie borosilikatnyh stekol v kalievojselitre i hloridenatrija. *Uspehi himii i himicheskoi tehnologii*. 2013. **27**(5): 54. [in Russian].
4. Suzdal'cev E.I., Rozhkova T.I., Zajchuk T.V. Osobennosti ionoobmennogo uprochnenija steklokeramicheskogo materiala litijaljumosilikatnogo sostava i vlijanie tehnologicheskikh faktorov na stepen' uprochnenija. *Ogneupory i tehniceskaj akeramika*. 2005. **11**: 35. [in Russian].
5. Brahina L.L., Savvova O.V., Babich O.V., Sobol Yu.O. *Struktura ta vlastyvoli sklokrystalichnykh materialiv: monografii*. (Kharkov: OOO "Kompaniia SMIT", 2016). [in Ukrainian].
6. Patent RF 2272004. Suzdal'cev E.I., Rusin M.Ju., Rozhkova T.I. Sposob uprochnenija izdelij iz steklokristallicheskogo materiala beta-spodumenovogo sostava putem ionnogo obmena. 2006. [in Russian].
7. Puzanova E.G., Martjuhova D.A., Sigaev V.N., Stroganova E.E., Savinkov V.I. Ionoobmennoe uprochnenie opticheskikh sitallov litijaljumosilikatnoj sistemy. *Uspehi v himii i himicheskoi tehnologii*. 2016. **30**(7): 93. [in Russian].
8. Gomon V.M., Dubovik V.N., Rajhel' A.M., Nepomnjashhij O.A., Pokolenko V.I., Ivchenko L.G., Iotkovskaja L.M. Uprochnenie sitallov. *Steklo i keramika*. 1991. **9**: 9. [in Russian].
9. Rajhel' A.M., Nepomnjashhij O.A., Ivchenko L.G., Trushina N.L. Treshhinostjokost' tehniceskikh stekol i sitallov. *Steklo i keramika*. 1993. **6**: 18. [in Russian].
10. Rozhkova T.I. Ph.D (Tech.) Thesis (Obninsk, 2009). [in Russian].
11. Feih S., Manatpon K., Mathys Z., Gibson A.G., Mouritz A.P. Strength degradation of glass fibers at high temperatures. *J. Mater. Sci*. 2009. **44**(2): 392.
12. Starcev Ju.K., Priven' A.I. Raschetsvoystv i naprjazhenij v slojahstekla, modifitsiruemyh ionnym obmenom. 2. Relaksacija svoystv tonkogo sloja stekla posle bystrogo izmenenija ego sostava. *Fizika i himiya stekla*. 1996. **22**(2): 137. [in Russian].

13. Savvova O.V., Topchyi V.L., Smyrnova Yu.O., Petrov D.V. Vplyv v`iazkosti na formuvannia struktury optychnoprozorykh sklokrystalichnykh materialiv na osnovi dysylikatu litiu v protsesi termichnoho obroblennia. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2017. **6**: 89. [in Ukrainian].
14. Savvova O., Babich O., Voronov G., Ryabinin S. High-strength spodumene glass-ceramic materials. *Strength of materials*. 2017. **49**(3): 488.
15. Betehtin V.I. Poristost' i mehancheskie svoystva tverdyh tel. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Serija: Estestvennye i tehnicheckie nauki*. 1998. **3**(3): 209. [in Russian].
16. Kopachevskij V., Bojkov V. Opredelenie legkih elementov (Li, Be, B) v steklah s pomoshh'ju analizatora LEA-S500. *Analitika*. 2013. **6**: 56. [in Russian].
17. Eremjashev V.E., Trofimov E.A., Anikeev A.N. Vlijanie vody na strukturu i dr. Shhelochnyh borosilikatnyh stekol. *Vestnik JuUrGU. Serija: Fizicheskaja himija*. 2012. **36**: 26. [in Russian].
18. Lavrov R.V. Ph. D. (Tech.) diss. (Belgorod, 2015). [in Russian].
19. Pljusnina I.I. *Infrakrasnye spektry silikatov*. (Moscow: MGU, 1967). [in Russian].
20. Sokolov I.A., Murin I.V., Krijt V.E., Gorjainova A.I., Pronkin A.A. Stroenie anionnoj matricy shhelochnyh fosfatnyh stekol. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Serija 4: Fizika, Himija*. 2012. **4**: 54. [in Russian].

Надійшла 07.06.2018, прийнята 14.08.2018