

Известия НАН Армении, Физика, т.59, №2, с.203–210 (2024)

УДК 666.11.0

DOI:10.54503/0002-3035-2024-59.2-203

ВЛИЯНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ДОБАВКИ $TiO_2:ZrO_2$ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТА

Л.Н. ГРИГОРЯН¹, П.Г. ПЕТРОСЯН^{1*}, С.Г. ПЕТРОСЯН²

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: ppetros@ysu.am

(Поступила в редакцию 19 июня 2024 г.)

Исследовано влияние двухкомпонентной добавки $TiO_2:ZrO_2$ на механические свойства стеклокристаллического материала, синтезированного на основе перлита. Установлена взаимосвязь между модулем Юнга, микротвёрдостью и содержанием добавки $TiO_2:ZrO_2$ в исходной шихте. Методом неизотермического дифференциального термического анализа (ДТА) исследована кинетика кристаллизации полученного материала. По результатам СЭМ-исследований установлено, что добавление примеси $TiO_2:ZrO_2$ приводит к увеличению концентрации зародышей и к уменьшению размеров образующихся кристаллитов, что в итоге является физической причиной повышения микротвёрдости синтезированной стеклокерамики.

1. Введение

При создании современных защитных структур и конструкций актуальна проблема остановки пуль с сердечником из жаропрочной стали, выпущенных из современного оружия, обладающего высокой энергией и высокой пробивной способностью. Такие пули можно остановить только с помощью твердых барьерных слоев, способных рассеивать ее энергию, разбивая твердый сердечник пули на мелкие кусочки. На сегодняшний день таким перспективным защитным материалом для изготовления элементов бронезащиты является ударопрочная керамика, в частности, такая как Al_2O_3 , SiC и B_4C [1–3].

В качестве возможной замены упомянутых керамик могут выступить материалы, имеющие более низкую плотность, себестоимость и получаемые более простыми технологическими методами. В частности, таким материалом может являться стеклокристалл (стеклокерамика) с нанокристаллической структурой, механическими свойствами которого, как хорошо известно, можно управлять как выбором его состава и технологических режимов синтеза, так и варьированием размеров и концентрации образующих кристаллических частиц [4, 5].

Требуемые микроструктура и оптимальные механические свойства стеклокерамики (СК) могут быть достигнуты путем контроля исходного химического состава, а также подбором катализатора кристаллизации. Во многих стеклокерамических системах, в качестве наиболее эффективных зародышебразователей

используются фториды [6, 12], диоксид циркония (ZrO_2), диоксид титана (TiO_2), диоксид олова (SnO_2), или их смеси [3, 7–9].

Известно, что из указанных катализаторов диоксид титана хорошо растворяется в расплавленном стекле и при охлаждении и последующем повторном нагреве осаждается в качестве субмикронных частиц, которые способствуют формированию основных кристаллических фаз. Наличие ZrO_2 укрепляет силикатную сеть, увеличивает энергию активации кристаллизации и, следовательно, увеличивает температуру стеклования и вязкость расплава [9, 10].

Выбор катализаторов сильно влияет на физико-механические свойства СК. В частности, авторы работы [11] для получения баллистически стойкой СК в качестве катализатора кристаллообразования в стеклах типа $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O$ использовали смесь $TiO_2:ZrO_2:SnO_2$, взятую в массовом соотношении 3:2:1.

Правильный выбор исходной сырьевой смеси и катализатора кристаллизации очень важен и для синтеза стеклокристаллического материала на основе перлита [12].

Представленная работа посвящена исследованию механических свойств СК на основе перлита в зависимости от процентного содержания дополнительного катализатора кристаллизации типа двухкомпонентной смеси $TiO_2:ZrO_2$.

2. Материалы и методы

В исходный состав синтезированного нами СК материала входят: перлит – 40–70 масс%, $CaCO_3$ – 30–40 масс%, Na_2CO_3 – 2–5 масс%, основной катализатор кристаллизации Na_2SiF_6 – 3–7 масс% и двухкомпонентная добавка $TiO_2:ZrO_2$ – до 5 масс%. Процесс получения СК материала, содержащего нанокристаллы, реализуется в два этапа. На первом этапе при температуре 1320–1350°C в корундовых тиглях в течение от 1 до 3 х часов производится варка стекла. После варки стекло отжигается при температуре 500–600°C. Далее для создания необходимой микроструктуры образцы подвергаются двухступенчатой тепловой обработке. На первой стадии образцы выдерживают около часа при температуре 600–700°C, в течении которого появляются и растут зародыши кристаллов. На второй стадии температура повышается до 930–1000°C и производится выдержка образца для того, чтобы закристаллизовать основное вещество стекла.

Синтезированные образцы отличались содержанием дополнительного катализатора кристаллизации $TiO_2:ZrO_2$ (взятого в массовом соотношении 3:2) в составе исходной шихты, не превышающем 5 масс.%. Добавки вводили в базовый состав сверх 100% по массе. Микротвердость полученных образцов была измерена твердомером Digital Micro Vickers Hardness Tester DV-1At-8 (China). Скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн в СК определены с помощью импульсной установки «Ультразвук» (РФ). Рентгенофазный анализ СК материала был выполнен на рентгеновском дифрактометре MD-10 (РФ), с излучением $CuKa$. Кинетика кристаллизации была исследована методом неизотермического ДТА с помощью деривографа Paulik-Paulik-Erdey Q-1500D (Hungary). В качестве эталонного материала служил прокаленный порошок Al_2O_3 , масса навески – 1 г. Плотность материала измерялась методом гидростатического взвешивания. Микроструктура образцов была исследована сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) Vega-Tescan (Czeck Republik).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе [12] нами проанализировано распределение кристаллических зерен по размерам в СК для образцов без катализатора кристаллизации $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$, и показано, что образующиеся кристаллы имеют средний размер 80–100 нм. Анализ дифрактограмм этих образцов приводит к выводу, что основной кристаллической фазой в СК материале является волластонит ($\beta\text{-CaSiO}_3$). Кроме дифракционных пиков, соответствующих основной кристаллической фазе, выделяются также более слабые пики, характерные для кристаллографических плоскостей ларнита (Ca_2SiO_4). Добавление примеси не приводит к образованию новых кристаллических фаз. Эта добавка, в первую очередь, вызывает изменение плотности стекла.

Поскольку распределение примесей в стекломассе однородно, максимальное увеличение плотности получаемого материала можно рассчитать, как отношение массы примесей к объему образовавшегося стекла. Если плотность образовавшегося стекла превышает расчетную, это означает, что под воздействием примеси произошло уплотнение микроструктуры, а если плотность материала меньше расчетной, можно предположить, что примесь растворилась не полностью (об этом свидетельствует тот факт, что после образования стеклофазы на дне тигля иногда выделяются остатки примеси). Исходя из этих соображений можно оценить максимальный процент добавки $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$, которая может растворяться в стеклофазе при температуре 1320–1350°C.

На рис.1 приведены зависимости плотности образовавшегося стекла и ее расчетного значения от процентного содержания примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$. Сравнивая значения этих плотностей, можно заключить, что максимальный процент примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$, растворенных в стеклофазе, не превышает (3.5–4) mass%.

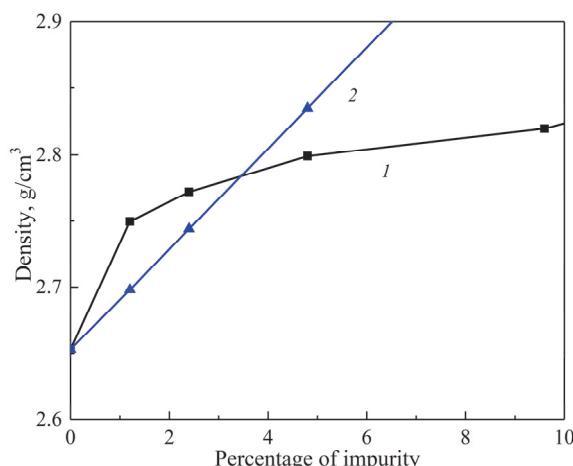


Рис.1. Зависимость плотности образовавшегося стекла (1) и расчетной плотности (2) от процентного содержания примесей $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ в исходной шихте.

Для расчета коэффициентов упругости (коэффициента Пуассона, модуля Юнга), характеризующих механические свойства полученных СК, измерялась скорость распространения акустических волн (продольных и поперечных) в образцах с различным процентным содержанием примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$.

На рис.2а, б представлены зависимости скорости продольной ультразвуковой волны, модуля Юнга и коэффициента Пуассона от процентного содержания примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ в СК. Они представляют идущие к насыщению кривые, которые достигают насыщения уже при содержании примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ 3.5–4 масс%. Как видно, увеличение плотности СК в зависимости от количества смеси приводит к увеличению скорости распространения продольных волн на 5–6%.

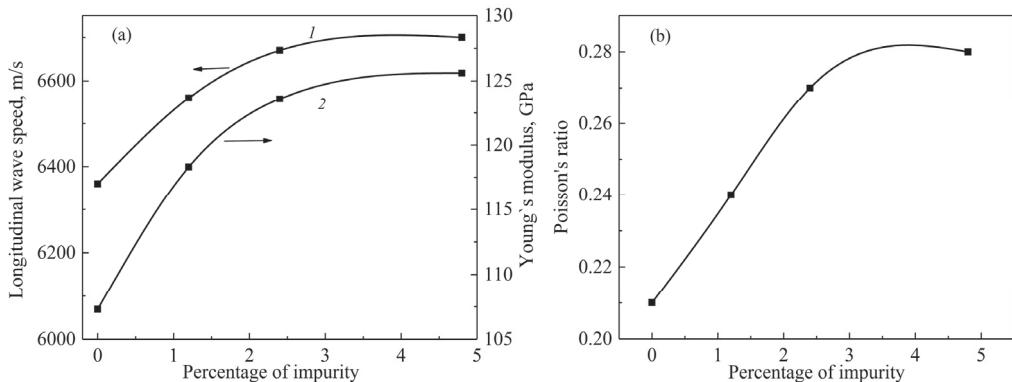


Рис.2. Зависимости (а) скорости продольной ультразвуковой волны (1) и модуля Юнга (2) и (б) коэффициент Пуассона от процентного содержания примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ в СК.

Максимальное увеличение модуля Юнга составило около 18%. При этом коэффициент Пуассона, характеризующий интенсивность поперечной деформации при приложении к образцу усилий, изменяется от 0.21 до 0.28, то есть увеличивается на 33.4%.

Для изучения влияния примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ на микроструктуру СК были проведены СЭМ-исследования, которые показали (рис.3), что добавление примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ приводит к уменьшению размера кристаллитов и увеличению их концентрации. При этом в образце образуется более однородная мелкозернистая микроструктура.

Исследования показали, что в случае отсутствия основного фторсодержащего катализатора кристаллизации в исходном составе СК, дальнейшая термообработка стекла при наличии только примесей TiO_2 и ZrO_2 не приводит к кристаллизации. Известно, что для кристаллизации нарушение Si–O, связи в стекловидной сетке является предпосылкой дальнейшей перегруппировки ионов в структуре. Добавление катализатора кристаллизации из группы фторидов приводит к частичной замене кислорода на фтор, к увеличению ангармоничности системы, что сильно ослабляет структурную сетку стекла [13]. Фторид способствует начальной кристаллизации, и основной фазой кристаллизации является волластонит [12]. В таких ослабленных структурах при дополнительном легировании диоксидом титана возникают ионы Ti^{4+} , которые, на наш взгляд, замещая ионы Si^{4+} в структуре стекла, приводят к образованию связей Ti–O значительно более слабых, чем связи Si–O, что и улучшает кристаллизуемость стекла [3, 14]. Кроме того, наличие TiO_2 увеличивает количество не связывающего кислорода в стеклах и, следовательно, дополнительно уменьшает вязкость стекла.

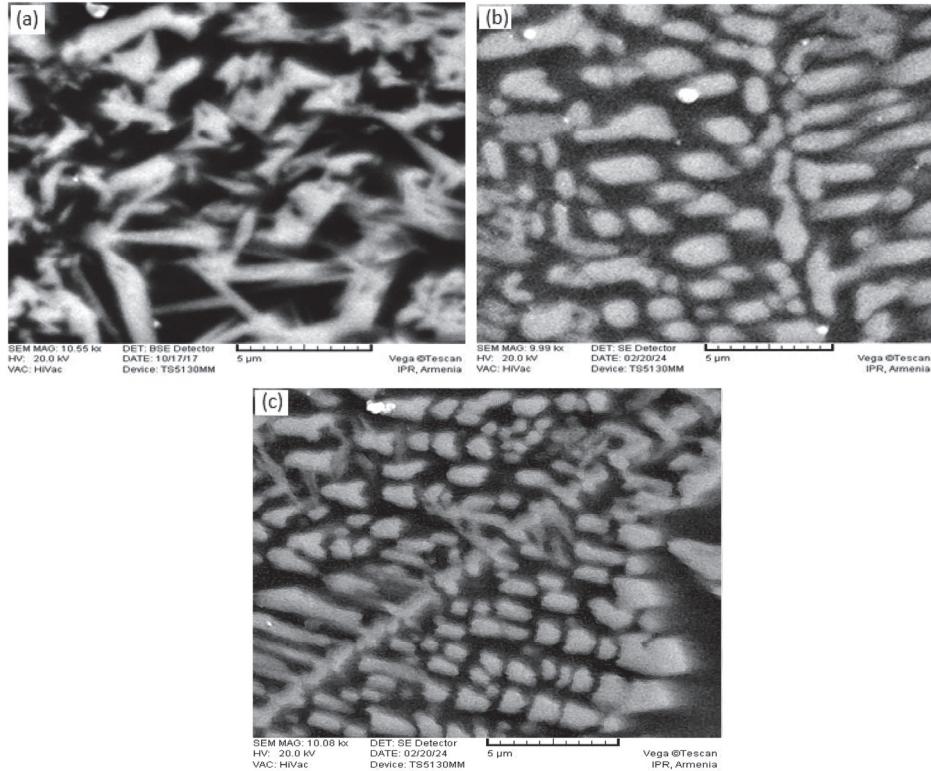


Рис.3. СЭМ картины для образцов (а) без содержания и со содержанием примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ соответственно (б) 1.2 и (с) 2.4%.

Сделанные предположения подтверждаются исследованиями ДТА, которые показывают (рис.4), что с увеличением процентного содержания примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ температура стеклования t_g , определяемая вязкостью стекла, снижается на 15–20°C. На кривых ДТА для образцов, содержащих 1.2 и 2.4% примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$, в интервале температур 600–650°C появляется экзотермический максимум, из которого по методу Киссинджера [15–17] было оценено значение энергии активации кристаллизации. Полученное значение имеет тот же порядок, что и энергия диссоциации Si–O связи (424 кДж/моль), что свидетельствует о распаде связи Si–O под воздействием ионов титана. Таким образом, под воздействием примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ образуется большое количество центров кристаллизации. При высокой концентрации центров кристаллизации одновременно образуется большое количество мелких кристаллитов, отделенных друг от друга тонкими слоями стеклофазы. Уменьшение размера кристаллитов в СК материале приводит к упрочнению и повышению его твердости [18–21].

Известно, что чем мельче зерно, тем чаще на пути скользящих дислокаций встречаются барьеры на границе зерен и, следовательно, требуются более высокие напряжения для пластической деформации материала [19]. Как результат, по мере измельчения зерен прочность и твердость СК возрастает. Для оценки механической прочности СК были измерены величины микротвёрдости по Виккерсу.

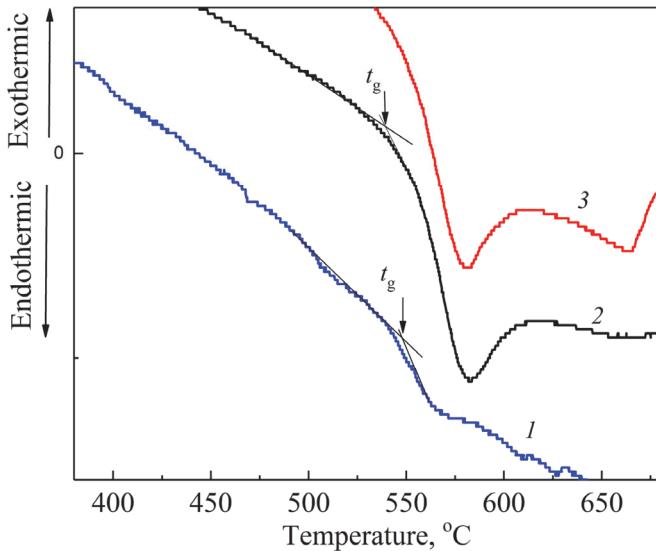


Рис.4. ДТА для образцов базового состава (1), с содержанием добавки $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ в количестве 1.2 масс% (2) и 2.4 масс% (3).

На рис.5 представлена зависимость микротвердости СК от процентного содержания примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$. Как видно из полученной зависимости, наличие примесей действительно приводит к значительному (более чем на 55%) увеличению микротвердости СК.

4. Заключение

Таким образом, показано, что максимальная растворяемость примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ в СК на основе перлита не превышает (3.5–4) масс% при температуре

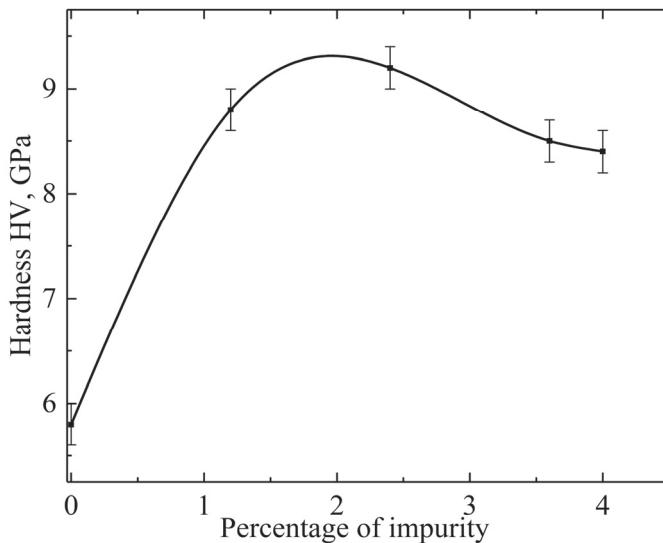


Рис.5. Зависимость микротвердости СК от массового процентного содержания примеси $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ в исходной шихте.

варки 1320–1350°C. Методом ДТА установлено, что добавление примесей TiO₂:ZrO₂ не приводит к образованию новых фаз, но уменьшает вязкость стекла, увеличивает количество центров кристаллизации, улучшает кристаллизуемость стекла и, как результат, значительно улучшает механические свойства синтезированного материала. В зависимости от процентного содержания примеси TiO₂:ZrO₂ в исходном составе СК максимальное увеличение модуля Юнга составило 18%, коэффициента Пуассона 33.4%, а микротвердости 55%. Перлитовая СК с такими модульными характеристиками может использоваться для создания защитных элементов и конструкций как индивидуального назначения, так и для различных транспортных средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ю.Ю. Меркулов.** Стеклокерамика, способ ее получения и защитная конструкция на ее основе. Патент РФ, № 2169712 (2001).
2. **В.Д. Халилев, А.А. Андроханов, Ю.Ю. Меркулов, М.В. Королева.** Высокопрочный ситалл и способ его получения. Патент РФ, № 2176624 (2000).
3. **M. Reben, M. Kosmal, M. Ziabka, P. Pichniarczyk, I. Grelowska.** J. Non-Crystalline Solids, **425**, 118 (2015).
4. **E.B. Ferreira, E.D. Zonotto, L.A.M. Scudeller.** Nano Glass-Ceramics from Still-Making Slags, Quim. Nova, 2002.
5. **G.H. Beall, L.R. Pinckney.** J. Am. Ceram. Soc., **82**, 5 (1999).
6. **D.P. Mukherjee, A.R. Molla, S.K. Das.** J. Non-Crystalline Solids, **433**, 51 (2016).
7. **P.W. McMillan.** Glass—Ceramics. Academic Press, London, 1979.
8. **J.E. Shelby.** Introduction to Glass Science and Technology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
9. **G.H. Beall.** Rev. Solid State Sci., **3**, 333 (1989).
10. **H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M. Ferreira.** J. Materials Science, **48**, 765 (2013).
11. **L.B. Rudoj,** Ballistic-resistant glass-ceramic and method of preparation. United States Patent. Patent no 4, 473, 653, 1984.
12. **S.G. Petrosyan, L.N. Grigoryan, P.G. Petrosyan.** Glass and Ceramics, **80**, 429 (2024).
13. **Н.Б. Князян.** Хим. журн. Армении, **64**, 211 (2011).
14. **J. Park, A. Ozturk.** Thermochimica Acta, **470**, 60 (2008).
15. **H.E. Kissinger.** J. Res. Nat. Bur. Stand., **57**, 217 (1956).
16. **T. Ozawa.** Polymer, **12**, 150 (1971).
17. **K. Matusita, S. Sakka.** J. Non- Crystalline Solids, **38&39**, 741 (1980).
18. **E.O. Hall.** Proc. Phys. Soc. B, **64**, 747 (1951).
19. **N.J. Petch.** J. Iron Steel, **174**, 25 (1953).
20. **S. Zhang.** Surface and Coatings Technology, **167**, 113 (2003).
21. **J.R. Garcia, E.R. Rangel, C.C. Arriaga, E.R. Garcia.** Ceramics-Silikaty, **65**, 83 (2021).

TiO₂:ZrO₂ ԵՐԿԲԱՂԱԴՐԻՉ ՀԱՎԵԼԱՑՈՒԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԵՐԼԻՏԻ
ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԻ
ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Լ.Ն. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Պ.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է երկբաղադրիչ $TiO_2:ZrO_2$ հավելանյութի ազդեցությունը պիտի հիման վրա սինթեզված ապակեբյուրեղային նյութի մեխանիկական հատկությունների վրա: Կապ է հաստատվել Յանգի մոդուլի, միկրոկարծրության և $TiO_2:ZrO_2$ հավելանյութի պարունակության միջև: Ստացված նյութի բյուրեղացման կինետիկան ուսումնասիրվել է ոչ իզոթերմիկ դիֆերենցիալ շերմային անալիզի (DTA) մեթոդով: SEM ուսումնասիրությունների արդյունքների հիման վրա ցույց է տրվել, որ $TiO_2:ZrO_2$ հավելանույթի ավելացումը հանգեցնում է սաղմերի կոնցենտրացիայի մեծացմանը և ձևավորվող բյուրեղների չափերի փոքրացմանը, ինչը բերում է ապակեկերամիկայի միկրոկարծրության մեծացման:

INFLUENCE OF TiO₂:ZrO₂ BI-COMPONENT ADDITIVE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS-CERAMIC MATERIAL BASED ON PEARLITE

L.N. GRIGORYAN, P.G. PETROSYAN, S.G. PETROSYAN

The effect of a two-component $TiO_2:ZrO_2$ addition on the mechanical properties of a glass-crystalline material synthesized based on pearlite has been studied. A relationship has been established between Young's modulus, microhardness and the content of the $TiO_2:ZrO_2$ addition in the original batch. The kinetics of crystallization of the resulting material was studied using the method of non-isothermal differential thermal analysis. Based on the results of SEM studies, it was established that the addition of $TiO_2:ZrO_2$ leads to an increase in the concentration of nucleation sites and a decrease in the size of the resulting crystallites, which ultimately is the physical reason for the increase in the microhardness of the synthesized glass ceramics.