

PACS numbers: 61.46.-w, 68.35.Rh, 68.37.-p, 68.55.A-, 68.55.Nq, 81.10.Dn, 81.70.Pg

## **Особливості формування наноструктури в літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалах на початкових етапах зародкоутворення**

О. В. Саввова<sup>1</sup>, О. І. Фесенко<sup>1</sup>, Г. К. Воронов<sup>1</sup>, С. О. Рябінін<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Харківський національний університет міського господарства ім. О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17,*

*61002 Харків, Україна*

<sup>2</sup>*НТУ «Харківський політехнічний інститут»,*

*вул. Кирпичова, 2,*

*61002 Харків, Україна*

Проаналізовано перспективність створення наноструктурованих склокристалічних матеріалів з позицій самоорганізації дисипативних структур. Встановлено доцільність розробки літійалюмосилікатної склокераміки при одержанні вискоелективних елементів захисних конструкцій. Визначено важливість регулювання наноструктури матеріалу на етапі зародкоутворення при створенні високоміцних склокристалічних матеріалів. Обрано критерії для розробки скломатриці, обґрунтовано вибір складу та каталізаторів кристалізації при одержанні склокристалічних матеріалів для захисту спеціальної техніки. Синтезовано модельні стекла, матеріали на їхній основі й обрано оптимальні склади для одержання склокристалічних матеріалів з визначеним рівнем світлопроникності та характером кристалізації за скляною і керамічною технологіями. Встановлено особливості фазоутворення дослідних стекел після варки та в процесі термічного оброблення, які полягають в утворенні флюктуацій і зародків кристалів метасилікату літію з наступним формуванням при термічному обробленні тонкодисперсної об'ємнозакристалізованої структури матеріалів. Досліджено особливості формування наноструктури обраних літійалюмосилікатних стекел на початкових етапах зародкоутворення. Встановлено механізм структуроутворення літійалюмосилікатних стекел при термічному обробленні, який полягає у перебігу наступних послідовних процесів: формуванні сиботаксичних груп у склорозтопі з наступним утворенням нанорозмірних зародків кристалізації за рахунок фазового розділення; перебігу самоорганізації структури з утворенням кристалів дисилікату літію розміром у 0,4 мкм у кількості 50 об.% та β-сподумену розміром < 1 мкм у кількості 85 об.%, що є запорукою їхніх високої міцності та світлопроникності. Для розроблених на основі лі-

літійалюмосилікатних стекол склокристалічних матеріалів формування дисипативної ситалізованої структури за механізмом фазового розділення в умовах низькотемпературного термічного оброблення уможлиблює забезпечити їхні високі експлуатаційні властивості ( $H = 8,9-9,0$  ГПа,  $HV = 8,74-8,9$  ГПа,  $K_{1C} = 3,1-3,4$  МПа·м<sup>1/2</sup>). Це уможлиблює вважати їх перспективними при створенні конструкцій для захисту спеціальної техніки.

The prospect of design of the nanostructured glass-ceramic materials from the standpoint of self-organization of dissipative structures is analysed. The feasibility of developing lithium-aluminium-silicate glass-ceramics in the fabrication of highly effective elements of protective structures is established. The importance of regulating the material nanostructure at the nucleation stage when high-strength glass-ceramic materials are created is determined. The criteria for the development of glass matrices are selected; the choice of composition and crystallization catalysts in the fabrication of glass-ceramic materials to protect special equipment is justified. Model glasses and materials based on them are synthesized, and the optimal compositions for the fabrication of glass-ceramic materials with a definite level of light transmission and the type of crystallization using glass and ceramic technologies are selected. The phase-formation features of the obtained glasses after melting and during the heat treatment are revealed. They consist in the formation of fluctuations and incipient of lithium metasilicate crystals with the subsequent formation of finely dispersed mass devitrification materials' structures during heat treatment. The features of the nanostructure formation for developed lithium-aluminium-silicate glasses at the initial stages of nucleation are investigated. The mechanism of structure formation of lithium-aluminium-silicate glasses during heat treatment is established. It consists in the following sequential processes: the formation of sibotaxic groups in the glass melt, followed by the formation of nanoscale grain crystallization due to phase separation; the behaviour of self-organization of the structure with the formation of both lithium disilicate crystals with a size of 0.4 μm in an amount of 50 vol.% and β-spodumene with a size < 1 μm in an amount of 85 vol.% that is the key to their high strength and light transmission. For the developed glass-ceramic materials based on lithium-aluminium-silicate glasses, the formation of a dissipative metal structure using the phase-separation mechanism under conditions of low-temperature heat treatment allows their high performance properties ( $H = 8.9-9.0$  GPa,  $HV = 8.74-8.9$  GPa,  $K_{1C} = 3.10-3.40$  MPa·m<sup>1/2</sup>) to be ensured. This allows us to consider them promising when creating structures for the protection of special equipment.

**Ключові слова:** літійалюмосилікатні склокристалічні матеріали, наномасштабна дисипативна структура, зародки кристалізації, фазове розділення, механічні властивості.

**Key words:** lithium aluminosilicate glass-ceramic materials, nanosize dissipative structure, grain of crystallization, phase separation, mechanical characteristic.

*(Отримано 11 листопада 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Створення сучасних функціональних матеріалів потребує нових підходів при встановленні основних чинників, які визначають їх структуру на нанорівні. Цікавість до наноматеріалів зумовлено можливістю модифікації і навіть принципової зміни властивостей відомих матеріалів при переході в нанокристалічний стан і новими можливостями, які відкриває нанотехнологія при створенні виробів із нанорозмірних структурних елементів [1]. Одними з перспективних наноматеріалів, які успішно використовуються в інноваційних областях науки та техніки, є наноструктуровані стекла та склокристалічні матеріали на їх основі [2].

Наноструктурування в стеклах і склокристалічних матеріалах відбувається переважно за рахунок кристалізації аморфних структур шляхом флюктуаційного зародження нуклеаторів нанокластерів із наступним їх ростом. Процеси самоорганізації, як на стадії формування зародків за рахунок фазового розділення скла в передкристалізаційному періоді, так і при їх подальшому фазоутворенні при термічному обробленні, уможливають сформувані унікальні дисипативні структури. Такі матеріали характеризуються ефективним управлінням властивостей на нанорівні, що уможливає одержати сучасні наноструктуровані матеріали з принципово новим комплексом властивостей, які у ряді випадків є несумісними, наприклад при створенні високоміцних резорбційних склокристалічних матеріалів, які одночасно мають характеризуватися високими механічними властивостями, що забезпечуються високим ступенем зв'язаності кремнекисневої сітки скла, та нетоксичністю й біологічною активністю, що в значній мірі залежать від рівня резорбції стекол [2].

Основним аспектом при синтезі наноструктурованих склокристалічних матеріалів є забезпечення об'ємної рівномірної тонкодисперсної кристалізації, зокрема за рахунок реалізації ліквідаційного механізму зародкоутворення. Виникнення вторинного розшарування як етапу гетерогенного зародження кристалічних центрів пов'язане з утворенням стабілізованих кластерів — гетерофазних флюктуацій, що утворюють наноструктуру, яка самоорганізується [3].

З позицій самоорганізації дисипативних структур температуру процесу зародкоутворення — температуру максимуму утворення центрів кристалізації (за Г. Тамманом), яка визначається в інтервалі склування, можна трактувати як точку біфуркації, при досягненні якої в метастабільному розтопі перебігає кінетичний фазовий перехід з формуванням флюктуацій, у тому числі за рахунок фазового розділення. Це визначає самоорганізацію мікрокластерів у ви-

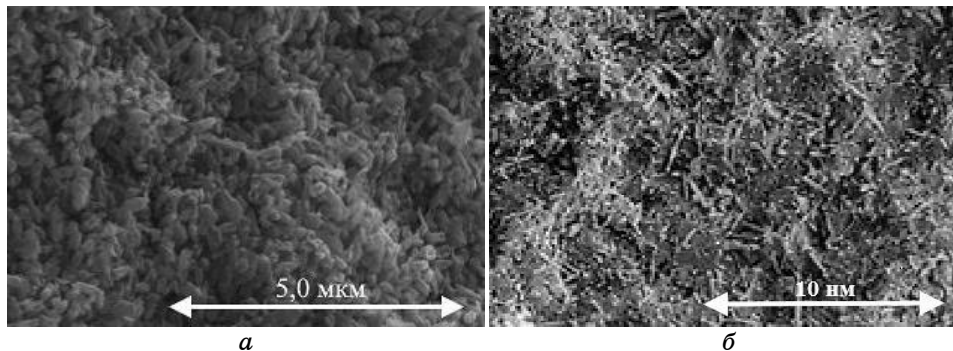
гляді зародків кристалізації з широкими межами процесу. Подальше термічне оброблення за температури росту кристалів уможливає сформувати навколо нанокристалічних зародків аморфних кластерів дисипативні наноструктури. Ситалізація зразків проводиться за температури максимуму лінійної швидкості росту кристалів.

Прикладом успішного використання наноструктурованих склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію є стоматологічні протези та вініри з високими міцнісними (міцність на стиск у 450 МПа) та естетико-декоративними властивостями (рис. 1, *a*) [4].

Розроблено нову радіопрозору літійалюмосилікатну склокераміку ОТМ-357-О на основі закристилизованого скла. Саме завдяки забезпеченню на етапі зародкоутворення формування наноструктури закристилизованого скла досягається (при визначеному режимі термічного оброблення) однорідність заготовки склокераміки та поліпшення її властивостей (ударна в'язкість  $> 2,2$  кДж/м<sup>2</sup>). Полікристалічність матеріалів як визначальний чинник збереження властивостей при зміні напрямку їх міряння досягається шляхом забезпечення тонкозернистих кристалів, їх порівнянної величини та хаотичного розміщення (рис. 1, *б*) [5].

Літійалюмосилікатна склокераміка має виключно важливе значення при розробці надійних високоефективних елементів захисних конструкцій [6, 7].

Однак їхнє використання передбачає істотне підвищення механічних (ударостійкості, тріщиностійкості, міцності на стиск тощо) та балістичних властивостей [8]. Забезпечення високоміцної структури склокераміки на основі літійалюмосилікатних стекол в умовах низькотемпературного термічного оброблення реалізується шляхом регулювання наноструктури матеріалу на етапі зародкоутворення.



**Рис. 1.** Структура склокераміки на основі дисилікату літію (*a*) та на основі закристилизованого літійалюмосилікатного скла (*б*).<sup>1</sup>

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Постановка мети та методика дослідження

Метою роботи є визначення особливостей формування наноструктури в літійалюмосилкатних склокристалічних матеріалах на початкових етапах зародкоутворення.

При дослідженні процесів фазоутворення, структури та фазового складу матеріалів використовували взаємодоповняльні методи фізико-хімічної аналізи: рентгенофазову (дифрактометр ДРОН-3м), диференційно-термічну (дериватограф системи Паулік–Паулік–Ердей), градієнтно-термічну (градієнтна трубчаста піч), петрографічну (оптичний мікроскоп NU-2E).

Структуру поверхневого шару досліджували за допомогою рентгеноспектральної аналізи з використанням сканувального електронного мікроскопа РЕМ Tesla 3 LMU з роздільною здатністю у 1 нм та енергодисперсійного спектрометра Oxford X-max 80 mm.

Для вивчення механізму нуклеації та формування структури в цих матеріалах були обрані наступні характеристичні температури:  $t_1$  — після варки;  $t_2$  — після термічного оброблення поблизу температури початку розм'якшення ( $T_{np}$ );  $t_3$  — росту кристалів;  $t_4$  — «кінцевої» кристалізації, при якій відбувається остаточне формування структури матеріалу. Для ідентифікації структури скламатеріалу на початкових етапах зародкоутворення були обрані ділянки, вільні від кристалізації.

### 2.2. Розробка стекел та одержання склокристалічних матеріалів на їхній основі

Основним критерієм при виборі скломатриці є можливість перебігу тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла за механізмом фазового розділення з утворенням високоміцних кристалічних фаз для забезпечення високих механічних властивостей [9]. Склади стекел були обрані в області кристалізації дисилікату літію (маркування СЛ) або  $\beta$ -сподумену (маркування СП) з визначеним вмістом скла та фазоутворювальних оксидів (табл. 1).

Високоміцні склокристалічні матеріали відносяться до склоутворювальних систем, в яких можливі перебіги процесів фазового розділення (мікроліквіації). Відмінністю цих процесів є те, що вони проходять в умовах підвищеної в'язкості як вихідних розтопів, так і обох фаз, що утворюються, тобто проходять відносно повільно. В результаті є можливим одержання нанонеоднорідних матеріалів, які складаються з двох або більше різних за складом, структурою та властивостями фаз. Це є визначальною умовою при забезпеченні високої структурної міцності матеріалів, які експлуатуються в

**ТАБЛИЦЯ 1.** Відмінності за хемічним складом дослідних стекел, температура варки та характеристика їхньої структури після варки.<sup>2</sup>

Маркування	Відмінності за хемічним складом, мас. %						Температура варки, °С	Характеристика структури після варки
	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO		
СЛ 12	60,5	17,0	10,5	5,0	2,0	4,0	1270	рентгеноаморфність, наявність флюктуацій
СП 10	60,0	9,0	4,5	19,5	3,0	4,0	1450	рентгеноаморфність, наявність флюктуацій

умовах високошвидкісних динамічних навантажень (ураження кулями й уламками).

При розробці оптично прозорих склокристалічних матеріалів для захисту спеціальної техніки важливими параметрами формування одночасно високоміцної й оптично прозорої структури склокристалічного матеріалу на основі дисилікату літію є вміст кристалічної фази не більше 50 об.% і розмір її частинок менше довжини хвилі у видимій частині спектру; в свою чергу, для ударостійких і вогнестійких склокристалічних матеріалів для захисту легкоброньованої техніки — більше 80 об.% β-сподумену. Це може бути досягнуто шляхом введення до складу скломатриці визначеного вмісту фазоутворювальних (SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) компонентів і каталізаторів кристалізації (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO та ZrO<sub>2</sub>).

Для пониження в'язкості склоутворювального розтопу при варці стекел і регулювання термічних і механічних характеристик залишкової склофази та кристалічної фази склокристалічного матеріалу були введені модифікувальні добавки Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, ZnO, MgO, MnO<sub>2</sub> та фториди.

Стекла були зварені в шамотних тиглях у силітовій печі за температури у 1200–1350°C з наступним охолодженням на металевому листі. Дослідні стекла серії СП були держані за керамічною технологією:

— подрібнення скла до повного проходження крізь сито № 125 із залишком: на ситі № 063 (розмір фракцій 63–125 мкм) ≈ 70 об.%, на ситі № 025 (25–63 мкм) — не більше 15 об.%;

— тристадійне пресування маси матеріалу з використанням як зв'язки 10%-розчину ксантанової камеді в гідравлічному пресі з тиском на 1-й стадії — 7,36 МПа, 2-й стадії — 11,78 МПа та 3-й стадії — 14,71 МПа;

— сушка зразків за температури у 120–150°C до остаточної вологости не більш 0,5%;

— двостадійне термічне оброблення.

Дослідні стекла серії СЛ було одержано за скляною технологією, яка включала попередній термічний відпал поблизу температури склування для зняття напруг у склі, зважаючи на різницю у ТКЛР склофази та флюктуацій, і двостадійне короткотривале термічне оброблення.

За результатами проведених попередніх досліджень [10–12] було встановлено, що склокристалічні матеріали СЛ 12 та СП 10 (табл. 1) відповідають критеріям структури скломатриці, які є необхідними для синтезу ударостійких склокристалічних матеріалів.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Процеси фазоутворення алюмосилікатних матеріалів були детально досліджені та проаналізовані багатьма авторами [13–15], які вказують на те, що кристалізація стекел перебігає через утворення проміжних фаз з формуванням твердих розчинів, у тому числі за механізмом фазового розділення.

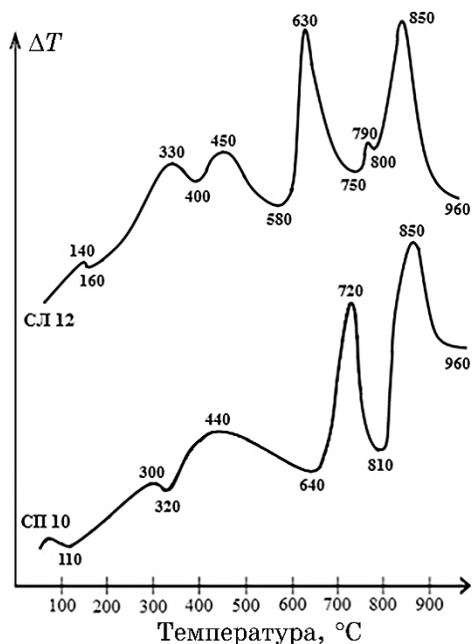
Характерні відмінності хемічного складу для дослідних літійалюмосилікатних стекел СЛ 12 та СП 10 позначаються на особливостях їхніх зародкоутворення та кристалізації при термічному обробленні. За даними диференційно-термічної аналізи (ДТА) було встановлено характеристичні температури для дослідних стекел, за яких відбувається формування структури при термічному обробленні (рис. 2).

Для стекел СЛ 12 та СП 10 формування флюктуацій при температурі початку розм'якшення ( $T_f$ ) у 580 та 550°C відповідно, які реєструються на кривих ДТА як ендоефекти, приводить до появи при температурах у 630 і 660°C відповідно високого піку екзоефекту, який відповідає кристалізації метасилікату літію. У результаті цього скло СП 10 збіднюється оксидом літію, так що  $\beta$ -евкриптитовий твердий розчин, який призводить до знеміцнення структури, утворюється в незначній кількості. При температурі у 790°C (рис. 2) для скла СЛ 12 спостерігається незначний пік, можливо, кристалічної фази  $\beta$ -кварцу, який внаслідок нанорозмірності не реєструється методами рентгенофазової та петрографічної аналізи.

За більш високих температур у 800–850°C для скла СЛ 12 відбувається перетворення метасилікату в дисилікат літію, що звільняється у результаті цього фазового перетворення і входить до складу  $\beta$ -сподуменового твердого розчину, який стабільний у області цих температур.

Формування структури ситалізованого типу з вмістом значної кількості  $\beta$ -сподумену визначається за високими стрімкими піками термограми скла СП 10 з найвищою інтенсивністю при 850°C (рис. 2).

Для визначення режиму термічного оброблення було детально

Рис. 2. Термограми дослідних стекол.<sup>3</sup>

проаналізовано особливості формування їхньої структури як після варки, так і в процесі термічного оброблення.

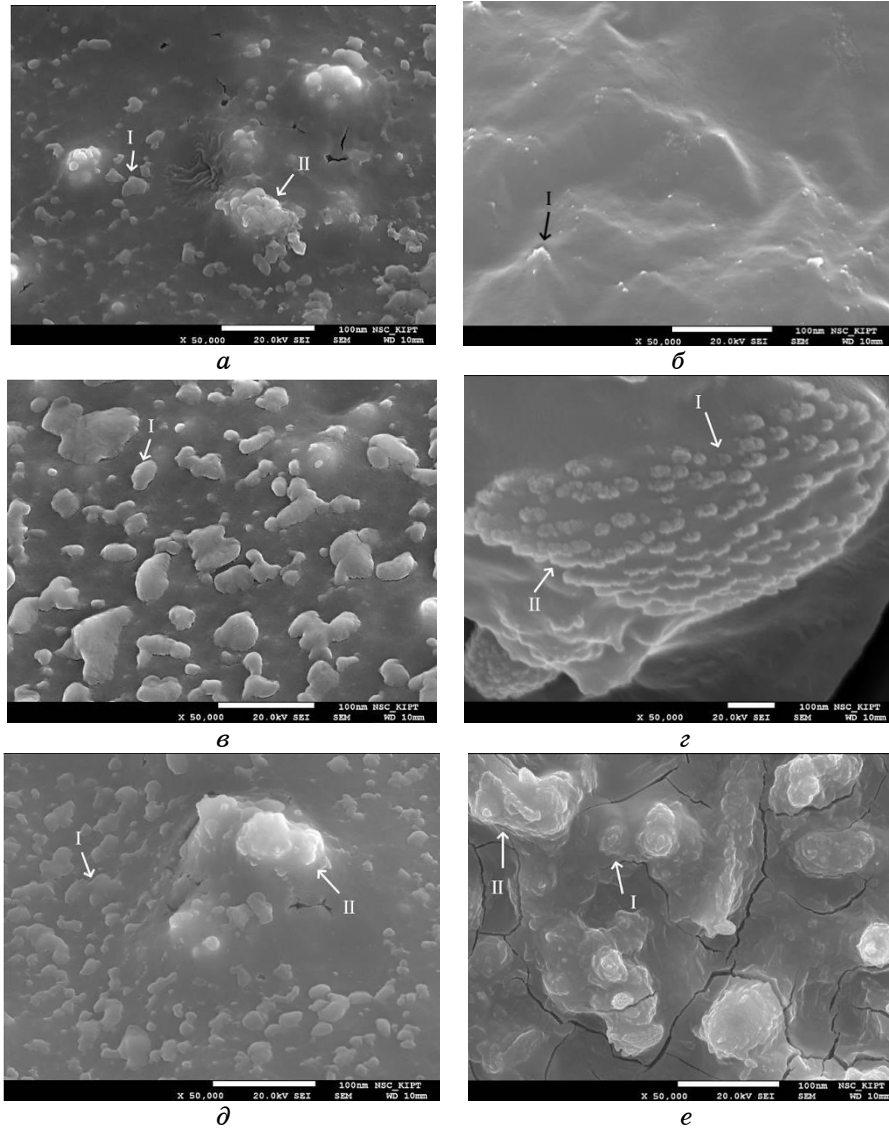
За даними рентгенофазової аналізи дослідні стекла після варки є рентгеноаморфними. За даними петрографічної аналізи (табл. 1) для стекол після варки є характерною флюктуаційна структура з характерними смугами переходів показників заломлення. За даними градієнтно-термічної аналізи в області температур 550–600°C спостерігається опалесценція, яка може свідчити про перебіг фазових переходів (фазове розділення, формування зародків кристалізації).

Це підтверджується результатами електронної мікроскопії. Після варки при температурі  $t_1$  структура дослідних стекол є неоднорідною: на загальному фоні наноструктури (рис. 3, а, б) спостерігаються окремі ізольовані гетерофазні флюктуації розміром від 10 до 100 нм (рис. 3, а I, б I), які сформовані на основі сиботаксичних груп кристалів метасилікату літію (LS). Для скла СЛ 12 характерним є інтенсивне утворення стабілізованих кластерів, які формують наноструктуру навколо чітко виражених зародків кристалізації (рис. 3, а II) розміром до 0,1 мкм. Для скла СП 10 спостерігаються лише окремі неоднорідності, які мають вигляд височин з характерними зародками кристалів на вершинах (рис. 3, б I). Саме наведений характер термічної передісторії матеріалів відіграє важливе значення



при подальшому формуванні самоорганізованої наноструктури.

Безперервний ріст неоднорідностей розміром до 0,1 мкм (рис. 3, *в* I) поблизу температури розм'якшення  $t_2 = 580^\circ\text{C}$  у розробленому матеріалі СЛ 12 може свідчити про перебіг метастабільної ліквідації як фазового переходу. Після термічного оброблення дослідного склама-



**Рис. 3.** Структура розроблених склокристалічних матеріалів: СЛ 12 після варки (*а*) та термооброблення при  $580^\circ\text{C}$  (*в*),  $630^\circ\text{C}$  (*д*); СП 10 після варки (*б*) та термооброблення при  $550^\circ\text{C}$  (*г*),  $650^\circ\text{C}$  (*е*).<sup>4</sup>

теріялу СП 10 поблизу  $t_2 = 550^\circ\text{C}$  спостерігається ліквідаційна неоднорідна структура з формування груп нанонеоднорідностей до 10–20 нм (рис. 3, з I), що формують угруповання розміром до 100 нм у вигляді гребенів, які орієнтовані в напрямку фронту кристалізації (рис. 3, з II).

При термічному обробленні дослідного скла СЛ 12 при  $t_3 = 630^\circ\text{C}$  кількість нанонеоднорідностей збільшується (рис. 3, д, I), однак, розмір їх зменшується до 10–15 нм. Спостерігається формування кристалів у вигляді об'ємних сфер розміром у 100 нм, які індивідуалізовані (рис. 3, д, II). Це може бути пов'язано з наявністю у структурі  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ . За даними В. І. Авер'янова дисилікат літію за порівняно низьких температур кристалізується у формі сферолітів, які переходять за вищих температур у монокристали. Визначальний вплив мікророзшарування як процесу, який гальмує ріст сферолітів, для скла СЛ 12 з вмістом  $\text{Li}_2\text{O} = 15$  мас.% проявляється в формуванні структури з ізольованими краплями  $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ . В таких стеклах слід чекати ефективного обмеження розмірів кристалів дисилікату літію при підвищенні температури. При термообробленні скломатеріялу СП 10 при температурі  $t_3 = 650^\circ\text{C}$  поряд з укрупненням сферичних

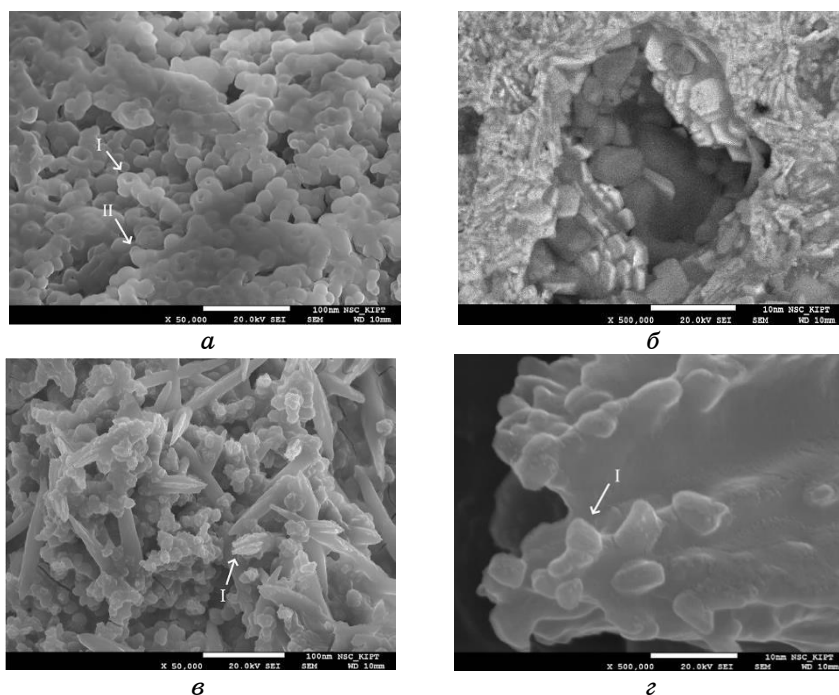


Рис. 4. Структура склокристаличних матеріалів після термооброблення: СЛ 12 при  $820^\circ\text{C}$  (а),  $850^\circ\text{C}$  (б); СП 10 при  $850^\circ\text{C}$  (в, з).<sup>5</sup>

неоднорідностей (рис. 3, *e I*) спостерігається ріст клиновидних кристалів, які виникли на їхній межі (рис. 3, *e II*) та приводять до утворення тріщинуватої структури. Це може свідчити про наявність у структурі матеріалу β-евкриптиту з гексагональною ґратницею, що негативно позначиться на механічних властивостях матеріалу.

При кристалізації у структурі даного скла дисилікату літію ліквідаційні неоднорідності не руйнуються, а лише припиняється їхній подальший ріст. Тому при подальшому термічному обробленні скла при  $t_4 = 820^\circ\text{C}$  спостерігаються неоднорідності у вигляді увігнутих сфер  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  (рис. 4, *a, I*), які формують угруповання у вигляді грон (рис. 4, *a, II*). При подальшому підвищенні температури  $t_4$  до  $850^\circ\text{C}$  сферичні кристали об'єднуються та формують односпрямовану пошарову структуру на основі пластинчастих кристалів  $\text{LS}_2$  розміром близько 0,4 мкм (рис. 4, *b*).

Для структури скломатеріалу СП 10 при температурі  $t_4 = 850^\circ\text{C}$  характерною є густа сітка кристалів розміром у 1,0 мкм стовбчасто-го плаского призматичного габітусу з поздовжнім штрихуванням і розщепленням кінців (рис. 4, *в I*), що зумовлено двійникуванням β-сподумену. На ребрах кристалів спостерігаються нанорозмірні неоднорідності (рис. 4, *з I*), які є додатковим чинником зміцнення структури. Такий хід кристалізації є найбільш характерним для утворення тонкокристалічної структури, що забезпечує більш високі значення механічних властивостей матеріалів.

Подальше підвищення температури зразка СП 10 приводить до збільшення лінійних розмірів кристалів і, як наслідок, знеміцнення структури матеріалу та пониження його експлуатаційних властивос-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Температури стадій термічного оброблення, характеристика кристалічних фаз і властивості розроблених склокристалічних матеріалів.<sup>6</sup>

Показники			Маркування	
			СЛ 12	СП 10
Температури відпалу ( $T_v$ ), стадій термічного оброблення та їхня тривалість ( $\tau$ )	$T_v$	$T, ^\circ\text{C}/\tau, \text{хв.}$	450/30	—
	I ст.		630/30	550/120
	II ст.		850/5	850/120
Характеристика кристалічних фаз у ситалах після термічного оброблення	Вид	ДЛ/β-СП	β-СП	
	Кількість, об. %	45/5	85	
Механічні властивості	$H, \text{ГПа}$	8,9	9,0	
	$HV, \text{ГПа}$	8,74	8,9	
	$K_{1C}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	3,10	3,40	

тей.

Для забезпечення оптимального режиму термічного оброблення матеріалів було обрано температури, які дадуть змогу забезпечити формування ситалізованої структури матеріалів.

Забезпечення наявності сиботаксичних груп у склорозтопі та фазового розділення з розміром флюктуацій у 10–20 нм і формуванням нанорозмірних зародків кристалізації на стадії їхнього росту (550–630°C) уможлиблює на стадії їхньої ситалізації сформувати: необхідну кількість (50 об.%) кристалів дисилікату літію (ДЛ) розміром менше 0,4 мкм і, тим самим, забезпечити світлопроникність до 72% для створення прозорих бронеелементів; кристали  $\beta$ -сподумену ( $\beta$ -СП) розміром < 1 мкм у кількості 85 об.% для створення локальних бронеелементів.

Для розроблених склокристалічних матеріалів на основі літійалюмосилікатних стекол формування дисипативної ситалізованої структури за механізмом фазового розділення в умовах низькотемпературного термічного оброблення уможлиблює забезпечити їхні високі експлуатаційні властивості (табл. 2) та можливість використання їх в умовах значних механічних і термічних навантажень.

#### 4. ВИСНОВКИ

Розроблено літійалюмосилікатні стекла та склокристалічні матеріали на їхній основі в умовах низькотемпературного термічного оброблення.

Проаналізовано особливості формування наноструктури в літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалах на початкових етапах зародкоутворення та їхній вплив на формування самоорганізованої ситалізованої структури. Встановлено вплив термічної передісторії розроблених стекол на їхню структуру в процесі термічного оброблення. Визначено механізм фазоутворення в стеклах базової системи  $K_2O-Li_2O-RO-RO_2-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ , який полягає у перебігу об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла за рахунок інтенсивного формування зародкоутворювачів метасилікату літію ( $T = 550-580^\circ C$ ) у формі сферолітів, утворення кристалів метасилікату літію або  $\beta$ -евкриптиту ( $T = 630-650^\circ C$ ) та їхні перекристалізації в стабільні пластинчасті кристали дисилікату літію ( $T \approx 820^\circ C$ ) і  $\beta$ -сподумену стовбчастого плоского призматичного габітусу ( $T = 850^\circ C$ ), які міцно сполучені.

Для розроблених склокристалічних матеріалів на основі літійалюмосилікатних стекол формування дисипативної ситалізованої структури за механізмом фазового розділення в умовах низькотемпературного термічного оброблення уможлиблює забезпечити їхні високі експлуатаційні властивості та використання їх в умовах значних механічних і термічних навантажень.

Розроблені літійалюмосилкатні склокристалічні покриття можуть бути рекомендовані для використання у конструкціях для захисту спеціальної техніки й обладнання.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. I. P. Suzdalev, *Fiziko-Khimiya Klasterov, Struktur i Materialov* (Moscow: KomKniga: 2006) (in Russian).
2. О. В. Савцова, О. І. Фесенко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, вип. 4: 649 (2017); O. V. Savvova and O. I. Fesenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **15**, No. 4: 649 (2017) (in Ukrainian).  
<https://doi.org/10.15407/nnn.15.04.0649>
3. А. П. Шпак, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, О. В. Соболев, *Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 3. Пористость как особое состояние самоорганизованной структуры в твердотельных наноматериалах*. (Киев: Академперіодика: 2005); A. P. Shpak, P. G. Cheremskoy, Yu. A. Kunitskiy, and O. V. Sobol', *Klasternyye i Nanostrukturnyye Materialy. T. 3. Poristost' Kak Osoboye Sostoyanie Samoorganizovannoy Struktury v Tverdotel'nykh Nanomaterialakh* [Cluster and Nanostructured Materials. Vol. 3. Porosity as a Special State of Self-Organized Structure in Solid-State Nanomaterials] (Kiev: Akademperiodika: 2005) (in Russian).
4. S. Huang, P. Cao, C. Wang, Z. Huang, and W. Gao, *J. As. Ceram. Soc.*, **1**, No. 1: 46 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2013.02.007>
5. D. V. Kharitonov, *Aviatsionnyye Materialy i Tekhnologii*, **2**: 19 (2012) (in Russian).
6. S. Asenov, L. Lakov, and K. Toncheva, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **48**, Iss. 2: 190 (2013).
7. V. D. Khalilev and N. V. Suzdal, *Glass and Ceramics*, **61**, Iss. 1–2: 42 (2004).  
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000026771.19312.6e>
8. M. Grujicic, W. C. Bell, and B. Pandurangan, *Materials and Design*, **34**: 808 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.007>
9. Q. Zhang, Y. Zhu, and Z. Li, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, Iss. 3: 680 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.11.003>
10. O. Savvova, O. Babich, M. Kuriakin, A. Grivtsova, and V. Topchiiy, *Functional Materials*, **24**, Iss. 2: 311 (2017). <https://doi.org/10.15407/fm24.02.197>
11. O. Savvova, L. Bragina, G. Voronov, Y. Sobol, O. Babich, O. Shalygina, and M. Kuriakin, *Chem. Chem. Technol.*, **11**, Iss. 2: 214 (2017).  
<https://doi.org/10.23939/chcht11.02.214>
12. O. Savvova, G. Voronov, V. Topchyi, and Y. Smyrnova, *Chem. Chem. Technol.*, **12**, Iss. 3: 391 (2018). <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.391>
13. С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Г. Н. Шабанова, Н. К. Вернигора, Д. А. Бражник, В. В. Макаренко, Н. С. Цапко, *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**, No. 3: 723 (2010); S. M. Logvinkov, G. D. Semchenko, G. N. Shabanova, N. K. Vernigora, D. A. Brazhnik, V. V. Makarenko, and N. S. Tsapko, *Fizyka ta Khimiia Tverdoho Tila*, **11**, No. 3: 723 (2010) (in Russian).
14. M. I. Ryschenko, Y. N. Pitak, E. Yu. Fedorenko, M. Yu. Lisyutkina, and A. V. Shevtsov, *China's Refractories*, **25**, Iss. 1: 44 (2016).
15. W. Höland, E. Apel, Ch. Hoen, and V. Rheinberger, *Journal of Non-Crystalline*

*Solids*, **352**, Iss. 38–39: 4041 (2006).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.039>

---

<sup>1</sup>*O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv,  
17, Marshal Bazhanov Str.,  
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',  
2, Kyrypchov Str.,  
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

<sup>1</sup> **Fig. 1.** The structure of glass ceramics based on lithium disilicate (*a*) and based on crystallized lithium-aluminium-silicate glass (*б*).

<sup>2</sup> **TABLE 1.** Differences in the chemical composition of test glasses, cooking temperature and characteristics of their structure after cooking.

<sup>3</sup> **Fig. 2.** Thermograms of experimental glasses.

<sup>4</sup> **Fig. 3.** The structure of the developed glass–ceramic materials: SL 12 after melting (*a*) and heat treatment at 580°C (*б*), 630°C (*в*); SP 10 after melting (*г*) and heat treatment at 550°C (*д*), 650°C (*е*).

<sup>5</sup> **Fig. 4.** The structure of glass–ceramic materials after heat treatment: SL 12 at 820°C (*a*), 850°C (*б*); SP 10 at 850°C (*в*, *г*).

<sup>6</sup> **TABLE 2.** Temperatures of heat treatment stages, characteristics of crystalline phases and properties of developed glass–crystalline materials.