

Високоміцні сподуменові склокристалічні матеріали

О. В. Саввова¹, О. В. Бабіч, Г. К. Воронов, С. О. Рябінін

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, Україна

¹ savvova_oksana@ukr.net

Установлено актуальність розробки композиційних матеріалів для виготовлення елементів індивідуального бронезахисту та перспективність використання сподуменових склокристалічних матеріалів як одночасно подрібнюючого і демпферного шару у складі композиції бронеелемента. Для розроблених склокристалічних матеріалів в умовах двостадійної низькотемпературної термічної обробки характерно протікання тонкодисперсної об'ємної кристалізації з наявністю β -сподумену, що дозволяє забезпечити їх високі механічні характеристики.

Ключові слова: склокристалічні матеріали, сподумен, механічні характеристики, елементи індивідуального захисту.

Вступ. На сьогодні виключно актуальним є створення поліфункціональних композиційних матеріалів, у тому числі таких, що поєднують не тільки високі міцнісні характеристики, термічні, хімічні та електричні властивості, а й є стійкими до дії змінних факторів. До особливо перспективних композиційних матеріалів відносяться склокристалічні матеріали завдяки високим експлуатаційним характеристикам у поєднанні з їх технологічністю та економічною ефективністю.

Поряд із цим в умовах надзвичайних ситуацій існує нагальна потреба у розробці надійного технологічного матеріалу для виготовлення елементів індивідуального захисту, які забезпечать підвищений рівень бронестійкості [1]. Одним з ефективних розв'язків цієї проблеми є розробка нових видів високоміцних склокристалічних матеріалів із підвищеними показниками механічної стійкості та зниженою вагою. На даний час для виготовлення елементів бронезахисту використовуються металеві сплави та полімерні композити [1], керамічні матеріали [2], функціонально-градієнтні матеріали [3], які поряд з їх функціональною ефективністю мають суттєві недоліки, зокрема високу вартість, значну вагу конструкції та складний технологічний процес виробництва. Більшість відомих розробок щодо матеріалів для бронезахисту та конструкційних бронеелементів належить закордонним фірмам США, Німеччини, Російської Федерації [4, 5].

В Україні серед робіт, присвячених проблемам синтезу високоміцних керамічних матеріалів для засобів індивідуального захисту, вагомими є роботи П. І. Лободи (Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”), Л. Р. Вишнякова (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України), М. М. Прокопів (“Керамтех ЛТД”), Е. С. Геворкяна (Український державний університет залізничного транспорту), Л. А. Тимофеева (Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України) [6]. Однак, незважаючи на функціональність таких матеріалів, вони характеризуються відносно високою вартістю при високій щільності (корундова кераміка Al_2O_3) або високою вартістю при низькій щільності (кераміка на основі V_4C) та складною багастадійною технологією виробництва.

При дослідженні впливу особливостей конструкції бронеелементів на основі кераміки на їх ефективність встановлено, що доцільним є введення до конструкції бронеелемента додаткового демпферного шару [6]. Склокомпозиційні матеріали ситалового типу завдяки поєднанню вищевказаних експлуатаційних характеристик можуть

використовуватися як складова бронестійких композицій типу металевий сплав (енергоруйнуючий шар) – кераміка – (енергоруйнуючий шар) – ситал (енергоруйнуючий та енергопоглинаючий шари) – полімер (енергопоглинаючий шар). У зв'язку з цим актуальною задачею є розробка вітчизняного полегшеного високоміцного склокристалічного матеріалу як складової композиційного бронеелемента.

Відомо, що високоміцні композиційні матеріали з високими механічними характеристиками отримують на основі сподуменових і кордієритових ситалів із низьким термічним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) $(4...57) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, міцністю при згині 120...260 МПа та температурою початку пластичної деформації 900...1175°C [7]. Однак ситали на основі системи $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ мають достатньо високі показники щільності $\rho = 2,55...2,61 \text{ г/см}^3$ та високі температури термічної обробки, що не дозволяє отримати на їх основі ситали зі зниженою вагою [8].

Закордонні високоміцні полегшені сподуменові склокристалічні матеріали на основі системи $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ можуть використовуватися для виготовлення прозорої склокерамічної броні з низькою щільністю і високою механічною міцністю для оглядових вікон, транспортних засобів, вітрового скла гелікоптерів [9] та ситалових головних антенних обтічників надзвукових ракет (типу “земля–повітря” і “повітря–повітря”), наприклад склокераміка ОТМ-357-У [10]. Однак для відомих склокристалічних літійсилікатних та літійалюмосилікатних матеріалів характерним є достатньо висока температура термічної обробки (близько 1210...1250°C) – табл. 1.

Дослідження сподуменових ситалів, розроблених в Україні, стосуються, головним чином, матеріалів для каталізаторів окислення аміаку [11]. Тому на сьогодні актуальною задачею розвитку оборонного комплексу країни є розробка технології одержання високоміцних склокристалічних матеріалів зі зниженою вагою.

Постановка задачі та методика дослідження. Метою роботи є розробка складу склокристалічних літійалюмосилікатних матеріалів та дослідження впливу їх фазового складу на механічні властивості. Визначення залежності міцнісних характеристик склокристалічних матеріалів від їх хімічного складу має важливе значення для раціонального вибору складу вихідних стекел та умов їх термічної обробки для одержання ситалів із заданими механічними властивостями.

Наявність кристалічної фази визначали за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці ДРОН-3. Петрографічні дослідження виконували з використанням оптичного мікроскопа МІ-2е, термогравіметричні дослідження – на дериватографі системи Paulic-Paulic-Erdey.

Мікротвердість H та твердість за Віккерсом HV визначали шляхом вдавлювання алмазної піраміди Віккерса при навантаженні на неї відповідно 200 г за десятьма вимірами і 5000 г за п'ятьма вимірами з використанням приладів ПМТ-3 і ТП-2 та розраховували за формулою

$$H, HV = \frac{1854P}{a^2}, \quad (1)$$

де a – напівдіагональ відбитка, мкм; P – навантаження на індентор, г.

Показник тріщиностійкості K_{1c} визначали шляхом вдавлювання піраміди Віккерса при навантаженні на неї 5000 г за п'ятьма вимірами та розраховували за напівемпіричною залежністю Ніхари [12]:

$$K_{1c} = \frac{0,094P}{c^{3/2}}, \quad (2)$$

де c – довжина радіальної тріщини від середини відбитка, мкм.

Т а б л и ц я 1

**Механічні характеристики та режими термічної обробки
відомих літійвмісних високоміцних ситалів**

Механічні характеристики та режими термічної обробки ситалів	Система	
	Li ₂ O–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ (термостійкий високоміцний радіопрозорий ситал [7])	Li ₂ O–SiO ₂ (високоміцний ситал [4, 11])
Основна кристалічна фаза	β -сподумен	Дисилікат літію, кремнезем
Щільність, г/см ³	2,42...2,55	2,35...2,45
Міцність при згині, МПа	115...180	38...40
Модуль пружності, ГПа	49,0...87,4	94,0
Мікротвердість, МПа	5700...9300	6800
Показник тріщиностійкості, МПа $\sqrt{м}$	2,0...4,5	–
Ударна в'язкість, кДж/м ²	2,5...6,0	–
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, град ⁻¹	$(6...25) \cdot 10^{-7}$	$(106...114) \cdot 10^{-7}$
Максимальна робоча температура, °С	1500...1600	–
Термічна стійкість, °С	750...850	–
Питомий електроопір, Ом·м	10...12	–
Діелектрична проникність (20°С, 1 МГц)	5,5...7,8	–
Тангенс кута діелектричних втрат (25°С, 1 МГц)	$(26...90) \cdot 10^{-4}$	–
Режим термічної обробки		
Перша стадія, °С	800	500
Тривалість, години	2	5
Друга стадія, °С	1150	620
Тривалість, години	4	5

Для визначення модуля пружності використовували прилад, в основу якого покладено принцип визначення стріли прогину зразків стекол, отриманих шляхом витягування ниток зі склорозплаву. Розрахунок модуля пружності проводили за формулою

$$E = \frac{4Pl^3}{3\pi Fd^4}, \quad (3)$$

де E – модуль пружності, ГПа; P – навантаження, г; l – відстань між опорами, мм; F – стріла прогину нитки, мм; d – діаметр стрижня нитки, мм.

Зразки для визначення міцнісних характеристик отримували наступним чином: модуль пружності E – за скляною технологією для вихідних стекол та склокристалічних матеріалів; HV , H , K_{1c} – за скляною технологією для вихідних стекол та за керамічною технологією для склокристалічних матеріалів.

Вибір критеріїв до скломатриці-основи. Досягнути великих значень міцності (мікротвердість 7000...9000 МПа, в'язкість руйнування $K_{1c} = 3,0...3,5$ МПа $\sqrt{м}$, ударна в'язкість $K_c = 5...9$ кДж/м²) та модуля пружності ($E = 80...100$ ГПа) при низьких значеннях щільності ($\rho = 2,3...2,45$ г/см³) склокристалічних матеріалів для виготовлення бронеелементів можна шляхом проектування необхідного складу вихідних композицій стекол та формування в них у процесі низькотемпературної термообробки нано- та мікроструктури високоміцних кристалічних сполук.

Завдяки крихкому руйнуванню склокристалічних матеріалів на фрагменти до 1 мкм з утворенням радіальних тріщин роль їх як подрібнено-відхиляючого шару зростає. Основні механізми поглинання та дисипації енергії кулі пов'язані з утворенням значної кількості нових поверхонь і дрібнофрагментованих частинок склокераміки, розгоном фрагментованої маси та передачею теплової енергії. Роль ударної в'язкості, що характеризується показником тріщиностійкості K_{1c} , полягає в тому, що збільшення K_{1c} сприяє локалізації руйнування керамічного шару в області дії кулі, а отже, збільшує можливість захисної структури витримувати попадання декількох куль. Експериментальне втілення цих положень дозволяє забезпечити необхідний ступінь бронезахисту (4-, 5-й рівень за ДСТУ В 4104-2002) за рахунок використання бронеситалу як частини композиційного бронеелемента. При цьому вага та вартість таких бронеелементів повинні бути суттєво нижчими за вартість повністю керамічних бронеелементів.

Високоміцні полегшені ситали з необхідними показниками експлуатаційних властивостей можна отримати шляхом забезпечення процесу фазового розділення з наступною тонкодисперсною каталізованою кристалізацією аморфної матриці з утворенням зміцненої кристалічної структури при низькотемпературній термічній обробці. Саме за низькотемпературної кристалізації скло автоматично "обирає" першими ті метастабільні кристалічні фази, які найбільш легко змочуються і, як наслідок, найбільш міцно зв'язані з ним. При тривалій високотемпературній витримці відбувається перекристалізація в стабільні фази, наявність яких дозволяє забезпечити необхідні функціональні властивості склокристалічних матеріалів [13].

Розробка модельних стекол. Для синтезу сподуменових матеріалів було обрано систему $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-LiF-CaF_2-P_2O_5-SiO_2$, де $R_2O - Na_2O, Li_2O, K_2O$; $RO - CaO, MgO, ZnO$; $RO_2 - ZrO_2, TiO_2$; $R_2O_3 - Al_2O_3, B_2O_3$. У дослідній системі було обмежено область склоутворення та у визначених концентраційних межах компонентів синтезовано склади модельних стекол серії СП як основу для одержання сподуменових склокристалічних матеріалів (табл. 2).

Для одержання об'ємно-кристалічної структури використовували традиційні каталізатори кристалізації з різним механізмом дії: $TiO_2, ZrO_2, SnO_2, LiF, CaF_2$. Наявність у складі модельних стекол P_2O_5 та ZnO сприяє формуванню тонкокристалічної взаємозв'язаної структури [14]. Введення P_2O_5 дозволяє зменшити напруження, що виникає при поглинанні удару, та деформацію зразка. Наявність у структурі стекол Al_2O_3, CaO, MgO та ZnO позитивно впливає на міцнісні характеристики склокристалічних матеріалів.

Завдяки наявності дрібних кристалів (~1 мкм), які частково зростаються один з одним, а також тонких прошарків скла міцність матеріалів наближається до теоретичної, що поряд зі складністю розвитку тріщини на межах кристалів є передумовою високої міцності ситалів, яка аналогічна високій міцності надтвердих металевих сплавів.

Оксиди Na_2O та K_2O дозволяють суттєво знизити температуру їх варіння, що сприяє проведенню термічної обробки на першій стадії в області низькотемпературної кристалізації. При введенні B_2O_3 та MnO_2 можна зменшити щільність стекол, що є важливою умовою одержання технологічних полегшених склокристалічних матеріалів.

Т а б л и ц я 2

Хімічний склад модельних стекел серії СП, технологічні параметри та кристалічні фази

Оксиди	Вміст компонентів стекел, мас.%								
	СП-1	СП-2	СП-3	СП-4	СП-5	СП-6	СП-7	СП-8	СП-9
SiO ₂	65,8	64,0	37,3	40,25	60,0	60,0	55,0	60,0	60,0
Li ₂ O (LiF*)	11,0	6,0	5,2*	5,65*	10,0	10,0	7,0	15,0	8,0
Al ₂ O ₃	10,5	10,0	31,6	34,15	12,8	11,0	11,0	10,0	20,0
B ₂ O ₃	–	–	7,4	–	1,2	5,0	8,0	2,0	1,5
Na ₂ O+K ₂ O	2,2	–	9,8	10,57	3,5	3,5	3,5	–	–
CaO+MgO+ZnO	0,5	15 CaF ₂	8,7	9,39	6,5	7,5	9,5	7,0	5,0
MnO ₂	–	–	–	–	–	–	–	2,5 MnO ₂	2,5 MnO ₂
TiO ₂ +ZrO ₂	8,0	5,0	–	–	3,0	2,0	3,0	–	–
SnO ₂ або CeO ₂	–	–	–	–	1,0 SnO ₂	–	–	0,5 CeO ₂	0,5 CeO ₂
P ₂ O ₅	2,0	–	–	–	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0
Температурний режим									
Температура варіння, °С	1400	1400	1550	1600	1450	1450	1400	1400	1400
Режим двостадійної термічної обробки, °С									
на 1-й стадії	530	530	530	530	530	530	530	530	530
на 2-й стадії	900	900	850	850	850	850	850	850	850
Структура стекел									
Після варіння	Li ₂ SiO ₃		Аморфна						
Після термічної обробки	β-LiAlSi ₂ O ₆		CaF ₂	NaAlSiO ₄ CaF ₂	β-LiAlSi ₂ O ₆		Li _{0,6} Al _{0,6} Si _{2,4} O ₆ Li ₂ MgSiO ₄	β-LiAlSi ₂ O ₆	

Стекля серії СП були зварені в однакових умовах за температури 1400...1600°C в корундових тиглях із наступним охолодженням на листі з нержавіючої сталі. За характером наявності кристалічної фази модельні стекла після варіння можна поділити на непрозорі і прозорі. Склокристалічні матеріали на основі стекел було одержано за скляною технологією двома методами термічної обробки: 1 – одностадійна витримка протягом 6 годин у градієнтній печі в інтервалі температур 450...950°C; 2 – послідовне двостадійне нагрівання в печі з карбід-силіцієвими нагрівачами з витримкою протягом 4 годин на кожній стадії (табл. 2).

Результати та їх обговорення. Дослідження структури модельних стекел і склокристалічних матеріалів після одно- та двостадійної термічної обробки показали суттєву різницю в характері їх кристалізації.

За даними рентгенофазового, градієнтно-термічного та петрографічного аналізів модельні стекла після варіння містять кристалічну фазу метасилікату літію або є рентгеноаморфними. Після термічної обробки як за одно-, так і за двостадійним

режимом у структурі стекел СП-1, СП-2, СП-5, СП-6, СП-7, СП-9 спостерігаються кристали β -сподумену (рис. 1). Однак після двостадійної термічної обробки лише для стекел СП-2, СП-6 та СП-9 характерним є протікання процесу тонкодисперсної об'ємної кристалізації з вмістом кристалічної фази близько 80 об.%, що дозволяє сформувати зміцнену ситалізовану структуру матеріалу.

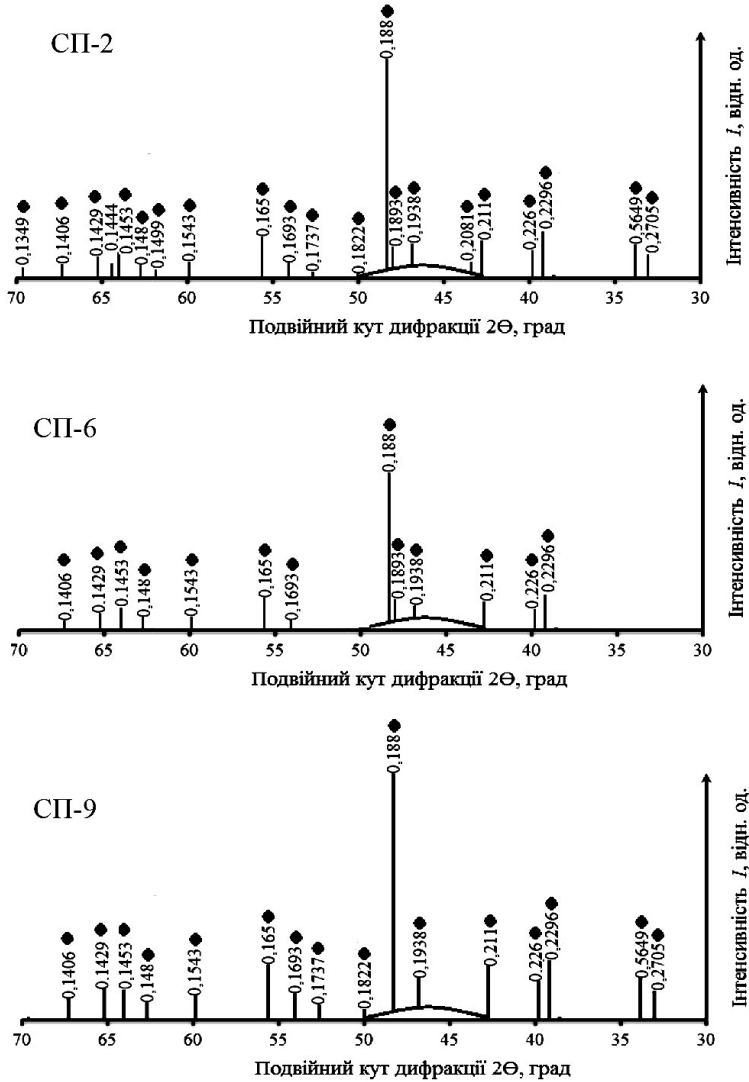


Рис. 1. Дифрактограми склокристалічних матеріалів із кристалами β -сподумену після двостадійної термічної обробки. (◆ – характерні міжплощинні відстані β -сподумену.)

Результати дослідження механічних властивостей дослідних стекел та розроблених склокристалічних матеріалів після одно- та двостадійної термічної обробки показують, що структура розроблених матеріалів є міцнішою, ніж вихідних стекел. Підвищення показника тріщиностійкості дослідних матеріалів пов'язано зі структурними характеристиками розроблених ситалів, а саме: із блокуванням мікротріщин порами та кристалічною фазою, що є наслідком принципової зміни структури матеріалів у процесі їх ситалізації.

Однак кристалізація β -евкриптиту як першої кристалічної фази після одностадійної термічної обробки при 950°C призводить до появи в склокристалічних матеріалах структури з наявністю кристалів β -сподумену розміром 1...5 мкм. Це пояснюється тим, що при температурі, яка вища за 750°C, та тривалому нагріванні відбувається перетворення β -евкриптитового твердого розчину у β -сподуменовий твердий розчин із крупнокристалічною структурою, що негативно впливає на механічні характеристики одержаних матеріалів (табл. 3).

Т а б л и ц я 3

**Механічні характеристики дослідних стекел
та склокристалічних матеріалів після термічної обробки**

Дослідний матеріал	H , МПа	HV , МПа	K_{1c} , МПа $\sqrt{м}$	E , ГПа
Скло				
СП-2	5900	5780	2,4	76,0*
СП-6	5450	5350	1,8	72,4*
СП-9	5600	5500	2,0	75,0*
Склокристалічний матеріал				
СП-2	$\frac{6950}{8330}$	$\frac{6900}{8280}$	$\frac{2,5}{3,0}$	$\frac{78,0}{80,0}$ *
СП-6	$\frac{7350}{8590}$	$\frac{7240}{7900}$	$\frac{2,2}{2,4}$	$\frac{76,0}{85,0}$ *
СП-9	$\frac{7890}{9084}$	$\frac{7740}{8667}$	$\frac{2,6}{3,4}$	$\frac{80,0}{100,0}$ *

Примітка. Над рискою наведено дані після одностадійної термічної обробки, під рискою – після двостадійної; зірочкою позначено модуль пружності нитки зі скломатеріалу.

Зростання мікротвердості, твердості за Віккерсом та показника тріщиностійкості при двостадійній термічній обробці склокристалічних матеріалів пов'язано з тим, що на першій стадії термічної обробки при 530°C формуються кристали метасилікату літію, які утворюють розгалужений кристалічний каркас, що зміцнює скло. При підвищенні температури до 850...900°C на другій стадії термічної обробки метасилікат перетворюється в дисилікат літію, який звільняється у результаті цього фазового перетворення та входить до складу β -сподуменового твердого розчину, що стабільний в області даних температур. Такий хід кристалізації є найбільш характерним для утворення тонкокристалічної структури, яка складається з подовжених призматичних кристалів β -сподумену, що забезпечує високі механічні характеристики закристалізованих стекел. Зміцнення скла також забезпечується внаслідок рівномірного розподілу напружень стиску всередині закристалізованого матеріалу.

Серед дослідних склокристалічних матеріалів після двостадійної термічної обробки найвищі показники механічних характеристик має безлужний ситал СП-9, до складу якого входить найбільша кількість Al_2O_3 (20 мас.%) разом із сумарною кількістю CaO, MgO та ZnO (близько 5 мас.%).

Забезпечення відповідних значень твердості за Віккерсом, мікротвердості та показника тріщиностійкості для склокристалічних матеріалів після двостадійної термічної обробки (табл. 3) дозволить використовувати їх як енергоруїнуючий шар у композиції бронеелемента металевий сплав–кераміка–ситал.

Слід зазначити, що модуль пружності нитки зі скломатеріалу, одержаного за режимом двостадійної термічної обробки, має заздалегідь нижче значення, оскільки кристалізація в її об'ємі протікає не в повній мірі.

Для склокристалічного матеріалу СП-9, що має найбільші показники мікротвердості H , твердості за Віккерсом HV , тріщиностійкості K_{1c} та для порівняння значення модуля пружності E для скломатеріалу, на рис. 2 побудовано залежності цих показників від кристалізаційної здатності і режимів термічної обробки.

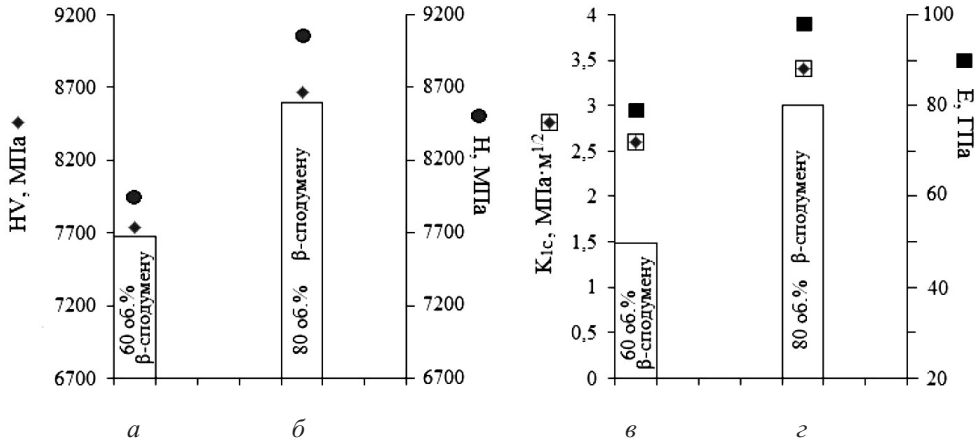


Рис. 2. Залежність показників HV , H , K_{1c} та E від кристалізаційної здатності і режимів термічної обробки склокристалічного матеріалу СП-9: а, в – одностадійна термічна обробка; б, г – двостадійна термічна обробка.

Установлено, що забезпечення великих значень вищевказаних показників реалізується за рахунок формування ситалізованої структури матеріалу з наявністю β -сподумену в умовах низькотемпературної термічної обробки.

Висновки

1. Розроблено склад склокристалічних літійалюмосилікатних матеріалів та показано перспективність їх використання як елементів індивідуального бронезахисту. З урахуванням ряду вимог до високоміцних склокристалічних матеріалів обґрунтовано вибір системи $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-LiF-CaF_2-P_2O_5-SiO_2$ для їх одержання та розроблено модельні стекла.

2. Визначено механізм фазоутворення в матеріалах в умовах одно- та двостадійної термічної обробки.

3. Установлено, що формування об'ємно-кристалічної тонкодисперсної структури скла з β -сподуменом у кількості 80 об.% дозволяє забезпечити його високі механічні властивості.

4. Показано, що розроблені високоміцні сподуменові склокристалічні матеріали в умовах низькотемпературної двостадійної термічної обробки мають високі експлуатаційні властивості та можуть використовуватися як основа при розробці композиційного елемента індивідуального бронезахисту.

Резюме

Установлены актуальность разработки композиционных материалов для изготовления элементов индивидуальной бронезащиты и перспективность использования сподуменовых стеклокристаллических материалов как одновременно дробящего и демп-

ферного слоя в составе композиции бронезлемента. Для разработанных стеклокристаллических материалов в условиях двухстадийной низкотемпературной термической обработки характерно протекание тонкодисперсной объемной кристаллизации с наличием β -сподумена, что позволяет обеспечить их высокие механические характеристики.

1. Григорян В. А., Кобылкин И. Ф., Маринин В. М., Чистяков Е. Н. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования. – М.: РадиоСофт, 2008. – 406 с.
2. LaSalvia Jerry C. Advances in Ceramics Armor X // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – Volume 35, Issue 4, 2014. – Wiley, 2015. – 176 p.
3. Cannillo V., Lusvardi L., Manfredini T., et al. Glass-ceramic functionally graded materials produced with different methods // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – 27, Nos. 2–3. – P. 1293–1298.
4. Пат. 2169712 Российская Федерация, МПК7 С 03 С 10/12. Высокопрочный ситалл и способ его получения / В. Д. Халилев, А. А. Андроханов, Ю. Ю. Меркулов, М. В. Королева. – Оpubл. 27.06.2001, Бюл. № 34.
5. Pat. US 2010/0263525 A1 F41H 5/02 C03C 10/10 C03C 10/12. Glass Ceramic Armor Material / F. Siebers, H.-J. Lemke, K. Schauptert, and T. Zachau. – Publ. 21.10.2010.
6. Перспективи науково-технологічного забезпечення оборонно-промислового комплексу України: Матеріали інформаційно-комунікативного заходу (22–23 вересня 2015, Київ). – Київ: ТОВ “Міжнародний виставковий центр”, 2015. – 247 с.
7. Брагіна Л. Л., Саввова О. В., Бабіч О. В., Соболь Ю. О. Структура та властивості склокристалічних матеріалів. – Харків: Компанія СМІТ, 2016. – 253 с.
8. Саркисов П. Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997. – 218 с.
9. Pat. UK GB 2379659 A, МПК7 С 03 В 32/02. Making a Transparent Glass-Ceramic Armour / J. G. Darrant and C. Thompson. – Publ. 19.03.2003.
10. Пат. 2222504 Российская Федерация, МПК7 С 03 С 10/12, С 04 В 35/19. Способ получения изделий из спеченного стеклокристаллического материала литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев, В. В. Викулин, М. Ю. Русин и др. – Оpubл. 27.01.2004, Бюл. № 3.
11. Пат. 33014 А Україна, МПК В01J 23/76. Каталізатор для окислення аміаку / О. С. Трет'яков, І. П. Челпанов, Б. Д. Жигайло та ін. – Чинний від 15.02.2001.
12. Райхель А. М., Непомнящий О. А., Ивченко Л. Г., Трушина Н. Л. Трещиностойкость технических стекол и ситаллов // Стекло и керамика. – 1991. – № 10. – С. 18–19.
13. Торопов Н. А., Порай-Кошиц Е. А. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. – М.: Наука, 1965. – 259 с.
14. Алексеев А. Г., Варгин В. В., Верцнер В. Н. и др. Катализована регулюєма кристаллізація стекол литийалюмосиликатної системи: Ч. 1. – Л.; М.: Хімія, 1964. – 120 с.

Поступила 22. 02. 2016