

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЗАЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ЛІТІЙАЛЮМОСИЛКАТНИХ СТЕКОЛ В УМОВАХ ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

У даній роботі проаналізовано основні напрями розробок склокристалічних матеріалів на основі літійалюмосилікатних стекел та встановлена перспективність їх застосування як елементів індивідуального бронезахисту. З урахуванням комплексу вимог до захисних склокристалічних матеріалів обґрунтовано вибір системи та синтезовано склади модельних стекел в системі $R_2O-LiF-CaF_2-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ (де $R_2O=Na_2O, Li_2O, K_2O$; $RO=CaO, MgO, ZnO, MnO$; $RO_2=ZrO_2, TiO_2, SnO_2, CeO_2$; $R_2O_3=Al_2O_3, B_2O_3$). Визначено механізм фазоутворення розроблених літійалюмосилікатних стекел, який полягає у протіканні в матеріалах в умовах термічного оброблення об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з утворенням β -сподумену. Встановлено, що попередня низькотемпературна кристалізація метасилікату літію в умовах двостадійного термічного оброблення розроблених стекел дозволяє сформувати ситалізовану структуру матеріалів, що є запорукою забезпечення їх високої міцності. Отримані дані можуть бути використані при розробці склокристалічних матеріалів як елементів індивідуального бронезахисту.

Ключові слова: літійалюмосилікатні стекла, кристалізаційна здатність, β -сподумен, механічні властивості, елемент індивідуального бронезахисту.

Вступ

На сьогодні створення нових високоміцних поліфункціональних матеріалів є пріоритетним напрямком підвищення обороноздатності країни. Незважаючи на значні досягнення зі створення та застосування склокераміки, перспективи удосконалення та розробки принципово нових матеріалів та покриттів вказаного призначення і технологій їх одержання є актуальними. Особливо це стосується медицини, воєнної галузі, забезпечення радіаційної безпеки, тощо [1]. Вирішення таких завдань значною мірою пов'язано з розробкою високоміцних склокристалічних матеріалів та поглибленням знань щодо дослідження їх структури.

Основні положення щодо складів, властивостей та областей застосування склокристалічних матеріалів висвітлені у фундаментальних наукових роботах П.У. Макміллана, А.І. Бережного, Н.М. Павлушкіна, П.Д. Саркісова [2]. Детальними дослідженнями встановлення послідовності процесу кристалізації при нагріванні літійалюмосилікатних стекел займалися в інституті хімії силікатів ім. І.В. Гребенщикова в 50-х роках минулого сторіччя науковці

А.М. Калініна, В.М. Філіппович, В.А. Колесова, П.Я. Бокін та інші [3]. За останні роки особлива увага приділена впливу каталізаторів

кристалізації на структуру вказаних стекел і властивості склокристалічних матеріалів на їх основі. Це пов'язано з їх виключно унікальними фізико-хімічними властивостями. Так, на сьогодні існує спосіб одержання склокераміки на основі літійалюмосилікатного скла і виготовлення з неї побутових виробів та термостійкого обладнання (компоненти кухонних і мікрохвильових печей, підставки для випалу, камінні екрани, вікна в піролізних і каталітичних печах, лампові рефлектори) [4–7]. Літійалюмосилікатні стекла також використовуються як основа при одержанні скломатеріалів оптичного та електротехнічного призначення в оптичних приладах, як підкладки для магнітних дисків та для одержання вакуумщільного спаю зі сплавом 29НК в корпусах інтегральних схем [8,9,12]. Прикладом використання склокристалічних матеріалів в сучасній ракетній техніці можуть бути ситалові головні антенні обтічники надзвукових ракет (типу «земля–повітря» і «повітря–повітря») [10]. Закристалізовані стекла системи $Li_2O-A_2O_3-SiO_2$ знайшли застосування також як декоративний і теплоізоляційний матеріали [11]. Серед вітчизняних розробок відомі роботи вчених ДВНЗ УДХТУ В.І. Голеуса, О.В. Носенко та співробітників НВП «ТЕПЛОЕНЕРГОМАШ», які спрямовані на розробку сподуменових ситалів

для виготовлення каталізаторів для окислення аміаку [13].

Одним із перспективних напрямів розробки літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів є використання їх для полегшених елементів індивідуального бронезахисту [14]. Однак відомі сподуменові склокристалічні матеріали характеризуються високим вмістом Li_2O та значними температурами оброблення вихідних стекел. На сьогодні технологічні розробки щодо створення бронеситалів на основі високоміцних полегшених склокристалічних матеріалів не проводяться в достатньому обсязі. Тому важливим є розвиток даного напрямку для України, який буде полягати у розробці високоміцних склокристалічних матеріалів і технології одержання.

Постановка мети та методика дослідження

Метою даної роботи є розробка літійалюмосилікатних стекел та дослідження їх кристалізаційної здатності в умовах термічного оброблення.

Наявність і склад кристалічної фази в стеклах встановлено за допомогою рентгенофазового (РФА), петрографічного та градієнтно-термічного методів аналізу. Рентгенофазовий аналіз виконували на установці «ДРОН-3М». Петрографічний аналіз здійснювали з використанням поляризаційного мікроскопа Мі-2е зі збільшенням до 1000 разів. Дослідження фазових перетворень в стеклах та встановлення температур їх термічного оброблення здійснювали методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі Q-1500Д системи Paulik-Paulik-Erday. Мікротвердість Н та твердість за Віккерсом HV визначали шляхом вдавлювання пірамі-

ди Віккерса при навантаженні на піраміду відповідно 200 г за 10 вимірами та 5000 г за 5 вимірами з використанням приладів ПМТ-3 і ТП-2. Показник тріщиностійкості K_{IC} визначали шляхом вдавлювання піраміди Віккерса при навантаженні на піраміду 5000 г за 5 вимірами [15].

Експериментальна частина

Для встановлення області існування стекел як основи для синтезу літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів було обрано систему $\text{R}_2\text{O}-\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{RO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, де $\text{R}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$, Li_2O , K_2O ; $\text{RO}-\text{CaO}$, MgO , ZnO , MnO ; RO_2-ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 ; $\text{R}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, V_2O_5 . В дослідній системі було обмежено область і синтезовано склади модельних скломатеріалів серії СП як основи для одержання захисних сподуменових склокристалічних матеріалів. Залежно від вмісту фазоутворюючих компонентів та каталізаторів кристалізації модельні скломатеріали було розділено на чотири групи (табл. 1). Введення до складу дослідних стекел Na_2O та K_2O дозволить суттєво знизити їх температуру варіння та термічного оброблення, а також, поряд з введенням V_2O_5 та MnO_2 , дозволить зменшити їх щільність, що є важливою умовою одержання технологічних полегшених склокристалічних матеріалів.

Для одержання об'ємно закристалізованої структури було обрано каталізатори кристалізації TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 та фториди. Особливістю складів модельних стекел є введення P_2O_5 та ZnO , що сприятиме формуванню тонкокристалічної структури. Разом з цим наявність P_2O_5 у структурі модельних стекел дозволяє зменшити деформацію зразка при напругах, які виникають

Таблиця 1

Хімічний склад модельних стекел, кристалічні фази, які утворюються після їх варіння та термічного оброблення і технологічні параметри

Група	СКМ	Хімічний склад модельних стекел, мас.%				Каталізатори кристалізації	Кристалічні фази в стеклах	Технологічні параметри		Кристалічні фази в одержаних ситалах
		Фазоутворюючі компоненти			Температура варіння			Температура стадій термічного оброблення, °C (τ-4 год)		
		Li_2O (LiF*)	Al_2O_3	SiO_2						
1	СП-1	11,0	10,5	65,8	ZnO , ZrO_2 , P_2O_5	Li_2SiO_3	1400	I – 530°C	$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$	
	СП-2	6,0	10,0	64,0	фториди		1400	II – 900°C	$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$	
2	СП-3	5,2*	31,6	37,3	фториди	відсутня	1550	I – 530°C	CaF_2	
	СП-4	5,65*	34,15	40,25	фториди		1600	II – 850°C	NaAlSiO_4 , CaF_2	
3	СП-5	10,0	12,8	60,0	TiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZrO_2 , P_2O_5	відсутня	1450	I – 530°C	$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$	
	СП-6	10,0	11,0	60,0	TiO_2 , ZnO , P_2O_5		1450	II – 850°C	$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$	
	СП-7	7,0	11,0	55,0	TiO_2 , ZnO , P_2O_5		1400		$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$	
4	СП-8	10,0	15,0	60,0	ZnO , P_2O_5 , CeO_2	відсутня	1400	I – 530°C	$\text{Li}_{0,6}\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{2,4}\text{O}_6\text{Li}_2\text{MgSi}$	
	СП-9	8,0	20,0	60,0	ZnO , P_2O_5 , CeO_2		1400	II – 850°C	$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$	

тою текстурою. За даними петрографічного аналізу в температурному інтервалі 650–950°C в скломатеріалах 1-ої групи спостерігається об'ємна тонкодисперсна кристалізація зі зростанням кристалічної фази з 50 до 60 об.% (рис. 2,б). Однак лише при підвищенні температур до 1050°C для стекел першої групи відбувається заліковування тріщин залишками скла та формується ситалізована структура.

Для модельних стекел 2-ої групи СП-3 та СП-4 в зоні температур 750–850°C спостерігається опалесценція блакитного кольору, яка при підвищенні температури до 1050°C змінює свій колір на білий. Для даних стекел опалесценція є характерним проявом метастабільного фазового розділення, що дозволить створити умови для формування зміцненої ситалізованої структури стекел даної групи в процесі термічного оброблення. Інтенсифікація процесу фазового розподілення може бути пов'язана з наявністю у складі модельних стекел каталізаторів кристалізації P_2O_5 та TiO_2 . Перебіг вказаного процесу зі зміщенням у низькотемпературну область 550–750°C та 550–650°C є характерним для стекел 3-ої та 4-ої групи відповідно. Наявність CeO_2 у складах стекел 4-ї групи зміщує область опалесценції та утворення кристалічних фаз в область більш низьких температур та звужує область появи тріщин. Однак на характер кристалізації даних стекел та на природу кристалічних фаз наявність CeO_2 не має суттєвого впливу. Наявність лише як каталізаторів кристалізації фторидів у складі стекел 2-гої групи позначається на протіканні кристалізації на їх поверхні при температурах 850–1050°C.

При підвищенні температур до 750–850°C спостерігається збільшення вмісту кристалічної фази: для стекел 1-ої групи до 30 об.%, для стекел 3-ої групи до 50 об.% та для стекел 4-ої групи до 60 об.%. При цьому скло СП-4 2-ї групи та стекла 3-ої групи в області температур 850–1050°C залишаються опалесцентними і оплавляються, стекла СП-3, СП-8 та СП-9 при температурах 750–1050°C є знепрозореними та не змінюють свою форму.

Такий складний характер кристалізації дослідних літійалюмосилікатних стекел пояснюється утворенням проміжних метастабільних фаз з кварцеподібними структурами [3]. Так, для стекел 1-ї групи поряд з первинною кристалічною фазою – метасилікатом літію при підвищенні температур до 650–750°C внаслідок зниження в'язкості скла та полегшення дифузії іонів літію і алюмінію відбувається кристалізації β -евкриптитового твердого розчину, що утворюється у результаті заміни частини атомів силіцію у структурі високотемпературного кварцу на атоми алюмінію у парі з атомами літію. Це свідчить про

те, що у склі реалізується евкриптитоподібний ближній порядок з утворенням найбільш кінетично вигідних зародків. Симетрія евкриптиту є більш близькою до кристалографічного сферичного симетричного скла, аніж у ромбічного β -сподумену [3]. При температурах вище 750°C та тривалому нагріванні дослідних стекел відбувається перетворення β -евкриптитового твердого розчину у β -сподуменовий. При зростанні температур до 850–900°C як кінцева кристалічна фаза виділяється β -сподумен (табл. 1).

Лише для скла СП-4 недостатній вміст іонів Li^+ та неузгодженість їх дифузії з іонами Al^{3+} при низьких температурах позначається на рентгеноаморфному характері його структури, яка лише при температурах 800–950°C змінюється на склокристалічну з вмістом нефеліну та флюориту.

За даними ДТА для модельних стекел СП- 2, СП-4, СП-6 та СП-9, які було обрано з кожної групи, температури та інтервал склування визначається їх плавкісними властивостями та складає (440–620)°C (рис. 3). Ендоефект, який спостерігається для даних стекел при температурах 300–380°C пов'язаний з видаленням залишкових напруг. В цілому модельні стекла серії СП характеризуються кривими ДТА типовими для ситалізованих матеріалів. В області температур 650–680°C спостерігаються екзоэффекти на термограмах стекел СП-2, СП-6 та СП-9, які пов'язані з кристалізацією в них β -евкриптиту, що підтверджується результатами рентгенофазового аналізу (рис. 4).

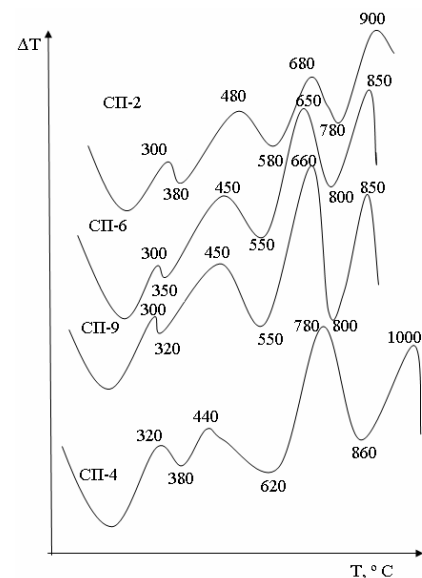


Рис. 3. Термічні ефекти в модельних стеклах

Подальше термічне оброблення скломатеріалів СП-2, СП-6 та СП-9 при 780–900°C при-

зводить до перекристалізації метастабільних кристалів β-евкрипиту в стабільні кристали

β-сподумену ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$) за рахунок склоподібного SiO_2 з відповідним збільшенням кристалічної фази. Для скла СП-4 максимуми екзоэффектів, які є характерними для кристалізації нефеліну зміщуються у високотемпературну область.

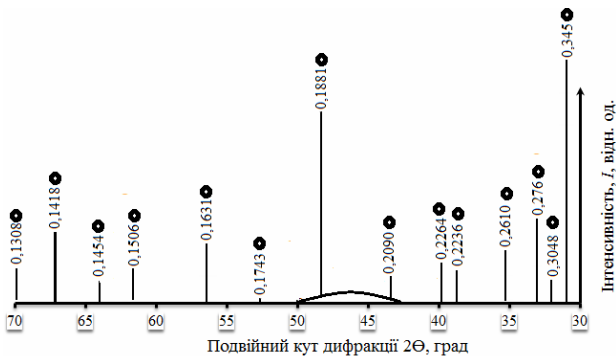


Рис. 4. Дифрактограма скломатеріалу СП-2 після термічного оброблення при температурі 680°C
 ■ – β-евкрипит

Однак кристалізація β-евкрипиту як першої кристалічної фази у структурі матеріалів за одностадійним режимом негативно позначається на підвищенні показників щільності і крихкості та на зниженні їх механічних властивостей (табл. 2). Тому для забезпечення високих міцнісних властивостей необхідно умовою є виконання двостадійного термічного оброблення розроблених літійалюмосилікатних стекел.

Хід кристалізації дослідних стекел при двостадійному термічному обробленні

За результатами здійснених досліджень, враховуючи дані авторів [3], був обраний режим термічного оброблення для дослідних стекел, наведений у табл. 1.

Дослідження структури скломатеріалів дозволило встановити, що попередня низькотемпературна кристалізація вносить значні зміни в характер фазоутворення. Так, у разі попереднього низькотемпературного оброблення при температурі 530°C модельних стекел СП-2, СП-6 та СП-9 відбувається об'ємна кристалізація метасилікату літію. У результаті цього скло збіднюється

оксидом літію, так, що β-евкриптитовий твердий розчин, наявність якого приводить до розміщення структури, утворюється в незначній кількості.

При більш високих температурах 800–850°C відбувається перетворення метасилікату в дисилікат літію, що звільняється у результаті цього фазового перетворення і входить до складу β-сподуменового твердого розчину, який стабільний у області даних температур (рис. 5). Такий хід кристалізації є найбільш характерним для утворення тонкокристалічної структури, яка складається з подовжених призматичних кристалів, що забезпечує більш високі значення механічних властивостей закристалізованих стекел.

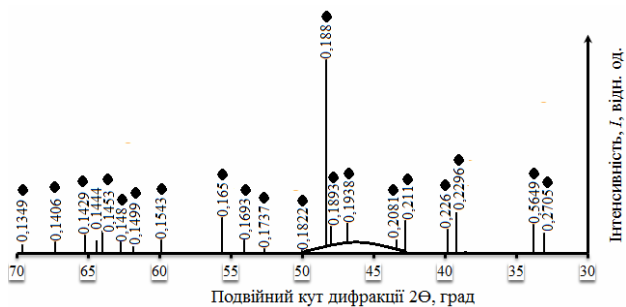


Рис. 5. Дифрактограма склокристалічного матеріалу СП-2 після двостадійного термічного оброблення
 ◆ – β-сподумен

При подальшому підвищенні температури до 1000°C спостерігається незначне зниження міцності дослідних стекел, що слід пояснити деяким розміщенням структури внаслідок збільшення розміру кристалів, які утворюються.

Результати петрографічного аналізу дозволили встановити збільшення вмісту β-сподумену у складах стекел СП-2, СП-6 та СП-9 при двостадійному термічному обробленні до 80 об.%. Тоді як при одностадійному витримванні розроблених стекел вміст кристалічної фази досягав лише 50–60 об.%

Отже, завдяки наявності тонкодисперсних кристалів β-сподумену у кількості 80 об.%, рівномірно розподілених у об'ємі, дослідні склокристалічні матеріали характеризуються значеннями твердості за Віккерсом $\text{HV}=7900\text{--}8667$ МПа,

Таблиця 2

Механічні властивості склокристалічних матеріалів отриманих за одностадійною та двостадійною термообробкою

Склокристалічний матеріал	Механічні властивості					
	Одностадійне термічне оброблення			Двостадійне термічне оброблення		
	H, МПа	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	HV, МПа	H, МПа	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	HV, МПа
СП-2	6950	2,5	6900	8330	3,0	8280
СП-6	7350	2,2	7240	8590	2,4	7900
СП-9	7890	2,6	7740	9084	3,4	8667

мікротвердості $H=8330-9084$ МПа та показнику тріщиностійкості $K_{IC}=2,4-3,4$ МПа·м^{1/2}. Одержані данні дозволяють зробити висновок про перспективність використання одержаних склокристалічних матеріалів як складових композиту для елементів індивідуального бронезахисту.

Висновки

Виконано аналіз накопиченого досвіду у напрямі створення алюмосилікатних склокристалічних матеріалів для науки і техніки та актуальність їх застосування для елементів індивідуально бронезахисту. Досліджено взаємозв'язок механізму фазоутворення в матеріалах при одностадійному та двостадійному режимах термічної оброблення з їх механічними властивостями. Встановлено, що значне зміцнення стекол, закристалізованих при двостадійному нагріванні при 530 та 850°C, слід віднести на рахунок послідовного утворення кристалічних фаз метасилікату літію та в-сподумену у кількості 80 об.%. Встановлено, що одержані сподуменові склокристалічні матеріали характеризуються високими механічними властивостями та можуть бути використані як основа при розробці композицій для елементів індивідуального бронезахисту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования* / В.А. Григорян, И.Ф. Кобылкин, В.М. Маринин, Е.Н. Чистяков. Под ред. В.А. Григоряна. – М.: Изд. РадиоСофт, 2008. – 406 с.
2. *Саркисов П.Д.* Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997. – 218 с.
3. *Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах* / под. ред. Н.А. Торопова, Е.А. Порай-Кошица. – М: Наука, – 1965. – 350 с.
4. *Pat. 2902420, France, IPC⁸ C 03 C 10/00.* Vitroceramiques de β -quartz et/ou β -spodumene, verres precursors, articles en lesdites vitroceramiques, elaboration desdits vitroceramiques et articles / Comte Marie; SNC: Eurokera Soc en nom collec. – № 0512394; appl. 07.12.2005; publ. 21.12.2007.
5. *Pat. 2902421, France, IPC⁸ C 03 C 10/00.* Vitroceramiques de β -quartz et/ou de β -spodumene, verres precursors, articles en lesdites vitroceramiques, elaboration desdits vitroceramiques et articles / Comte Marie; Eurokera Soc en nom collec. – № 0512588; appl. 13.12.2005; publ. 21.12.2007.
6. *Pat. 6472338, USA, IPC⁷ C 03 C 10/12.* Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ crystallized glass and crystallizable glass therefor / Shimatani Narutoshi, Yamada Hiroyuki, Sakamoto Akihiko; Nippon Electric Glass Co., Ltd. – № 09/626750; appl. 27.07.2000; publ. 29.10.2002.
7. *Pat. 7285506, USA, IPC⁷ C 03 C 10/12.* Lamp reflector substrate, glass, glass-ceramic materials and process for making the same / Horsfall William E., Stewart Ronald L.; Corning Inc. – № 11/592695; appl. 03.11.2006; publ. 23.10.2007.
8. Sakamoto Akihiko. Infrared optical properties of a LAS glass-ceramic capillary and application for an optical device / Akihiko Sakamoto, Shigeru Yamamoto // 19th International Congress on Glass, Edinburgh, July 1–6, 2001 : ICG 19 proceedings. – Sheffield: Society of Glass Technology, 2001. – Vol. 2. – P. 184–185.
9. *Pat. 5895767, USA, IPC⁶ C 03 C 10/12.* Crystallized glass and method for manufacturing the same / Yamaguchi Katsuhiko, Goto Naoyuki; Kabushiki Kaisha Ohara. – № 08/778361; appl. 02.01.1997; publ. 20.04.1999.
10. *Пат. 2222505, РФ, МПК⁷ C 03 C 10/12, C 04 B 35/19.* Способ получения изделий из спеченного стеклокристаллического материала литийалюмосилікатного состава / Суздальцев Е.И., Рожкова Т.И., Зайчук Т.В. и др.; заявитель и патентообладатель Федер. гос. унитар. предприятие «Обнинск. науч.-произв. предприятие «Технология». – № 2002122620/03; заявл. 22.08.2002; опубл. 27.01.2004.
11. *Стеклокерамический теплоизолятор* / Кровельные и изоляционные материалы. – 2007. – № 2. – С.24.
12. *Батюня Л. П.* Особенности технологии синтеза стеклокристаллических материалов для спаев с металлами с комплексом заданных свойств // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2007. – № 2. – С.60-67.
13. *Пат. 33014 А, Україна, МПК В01J 23/76.* Катализатор для окислення аміаку / Трет'яков О.С.; Челпанов І.П.; Жигайло Б.Д.; Сердюк А.І.; Голеус В.І.; Носенко О.В.; Лыченко Н.Ю.; Науково-виробниче підприємство «ТЕПЛО-ЕНЕРГОМАШ». – № 98105298; заяв. 07.10.1998; опубл. 15.02.2001.
14. *Трещиностойкость* технических стекол и ситаллов / Райхель А.М., Непомнящий О.А., Ивченко Л. Г., Трушина Н.Л. / Стекло и керамика. – 1991. – № 10. – С.18-19.

Надійшла до редакції 27.01.2016

INVESTIGATION OF CRYSTALLIZATION ABILITY OF LITHIUM ALUMINOSILICATE GLASSES UNDER THERMAL TREATMENT

O.V. Savvova, O.V. Babich, A.O. Gryvtsova

National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, Ukraine

The main trends in development of glass-ceramic materials on the basis of lithium aluminosilicate glasses have been analyzed in this work; the availability of their use as elements of personal armor protection has been established. Considering the complex of requirements to glass-ceramic materials, we choose the system and synthesized the compositions of model glasses in the $R_2O-LiF-CaF_2-RO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ system (where $R_2O=Na_2O, Li_2O$ or K_2O ; $RO=CaO, MgO, ZnO$ or MnO ; $RO_2=ZrO_2, TiO_2, SnO_2$ or CeO_2 ; $R_2O_3=Al_2O_3$ or B_2O_3). The mechanism of phase formation on the developed lithium aluminosilicate glasses has been determined which consists in fine volume crystallization with the formation of β -spodumene in the materials during thermal treatment. It has been established that low-temperature pre-crystallization of lithium metasilicate under the conditions of two-stage thermal treatment allows forming glass-ceramic structure of materials which is a prerequisite for their high strength. The data obtained may be used for developing glass-ceramic materials for personal armor protection elements.

Keywords: lithium aluminosilicate glasses; crystallization ability; β -spodumene; mechanical characteristics; element of personal armor protection.

REFERENCES

1. Grigoryan V.A., Kobylykin I.F., Marinin V.M., Chistyakov E.N., *Materialy i zashchitnye struktury dl'ya lokal'nogo i individual'nogo bronirovaniya* [Materials and protective structures for local and individual reservations]. RadioSoft Publishers, Moscow, 2008. 406 p. (in Russian).
2. Sarkisov P.D., *Napravlenaya kristallizatsiya stekla – osnovna polucheniya mnogofunktsional'nykh steklokristallicheskikh materialov* [Directional crystallization of glass as a basis for obtaining multifunctional glass ceramic materials]. D.I. Mendeleev RKhTU Publishers, Moscow, 1997. 218 p. (in Russian).
3. Toropov N.A., Porai-Koshic E.A., *Strukturnye prevrasheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh* [Structural transformations in glasses at elevated temperatures]. Nauka, Moscow, Leningrad, 1965. 350 p. (in Russian).
4. Comte M., *Vitroceraimiques de β -quartz et/ou β -spodumene, verres precursors, articles en lesdites vitroceraimiques, elaboration desdits vitroceraimiques et articles* [Vitroceraimiques of β -quartz and/or β -spodumene, glass precursors, items such vitroceraimiques development of such vitroceraimiques and articles]. Patent FR, no. 2902420, 2007. (in French).
5. Comte M., *Vitroceraimiques de β -quartz et/ou de β -spodumene, verres precursors, articles en lesdites vitroceraimiques, elaboration desdits vitroceraimiques et articles* [Vitroceraimiques of β -quartz and/or β -spodumene, glass precursors, items such vitroceraimiques development of such vitroceraimiques and articles]. Patent FR, no. 2902421, 2007. (in French).
6. Shimatani N., Yamada H., Sakamoto A., *Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ crystallized glass and crystallizable glass therefor*. Patent US, no. 6472338, 2002.
7. Horsfall W.E., Stewart R.L., *Lamp reflector substrate, glass, glass-ceramic materials and process for making the same*. Patent US, no. 7285506, 2007.
8. Sakamoto A., Shigeru Y., *Infrared optical properties of a LAS glass-ceramic capillary and application for an optical device. Proceedings of the 19th International Congress on Glass*. United Kingdom, Edinburgh, 2001, vol. 2, pp. 184-185.
9. Yamaguchi K., Goto N., Kabushiki K.O., *Crystallized glass and method for manufacturing the same*. Patent US, no. 5895767, 1999.
10. Suzdal'tsev E.I., Rozhkova T.I., Zaichuk T.V., *Sposob polucheniya izdelii iz spechennogo steklokristallicheskogo materiala litiyal'yumosilikatnogo sostava* [Method of obtaining products of sintered glass-ceramic material composition]. Patent RF, no. 2222505, 2004. (in Russian).
11. *Steklokeramicheskie teploizol'yator* [Ceramic insulator]. *Krovel'nye i Izol'yatsionnye Materialy*, 2007, no. 2, pp. 24. (in Russian).
12. Batyunya L.P. *Osobennosti tekhnologii sinteza steklokristallicheskikh materialov dl'ya spaev s metallami s kompleksom zadannykh svoistv* [Features of synthesis technology of glass-ceramic materials for junctions with metals with given properties]. *Oboronnyi Kompleks – Nauchno-Tekhnicheskomu Progressu Rossii*, 2007, no. 2, pp. 60-67. (in Russian).
13. Tret'yakov O.S., Chelpanov I.P., Zhigailo B.D., Serdyuk A.I., Goleus V.I., Nosenko O.V., Il'chenko N.Yu., *Katalizator dl'ya okislenn'ya amiak* [A catalyst for oxidation of ammonia]. Patent UA, no. 33014A, 2001. (in Ukrainian).
14. Raikhel' A.M., Nepomnyashchyi O.A., Yvchenko L.G., Trushyna N.L. *Treshchynostoikost' tekhnicheskikh stekol y sytallovo* [Crack resistance of technical glass and ceramics] *Steklo i Keramika*, 1991, no. 10, pp. 18-19. (in Russian).