

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

РЯБІНІН СВЯТОСЛАВ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 666.266.6

ДИСЕРТАЦІЯ

ЗМІЦНЕНІ СПОДУМЕНОВІ СКЛОКОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
ТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

161 – Хімічні технології та інженерія

16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 С.О. Рябінін

Наукові керівники:

Саввова Оксана Вікторівна, доктор технічних наук, професор;

Федоренко Олена Юріївна, доктор технічних наук, професор.

*Відкритий за змістом
за першим примірником
дисертації. Засвідчує*

Харків – 2021

Вчений секретар НТУ «ХПІ»

 *Савворотний О.Ю.* 18.10.2021



АНОТАЦІЯ

Рябінін С.О. Зміцнені сподуменові склокомпозиційні матеріали технічного призначення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія). – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2021.

Дисертацію присвячено розробці зміцнених склокомпозиційних матеріалів на основі сподумену поліфункціонального призначення, зокрема для індивідуального захисту від високошвидкісного динамічного навантаження та деталей електричних приладів.

Предмет дослідження: процеси структуро- та фазоутворення склокристалічних матеріалів на основі літійалюмосилікатних стекол, механізми зміцнення, експлуатаційні властивості та технологічні параметри одержання склокомпозиційних матеріалів.

Об'єкт дослідження: зміцнені склокомпозиційні матеріали технічного призначення.

Методи дослідження. Визначення фізико-хімічних властивостей стекол та експлуатаційних характеристик склокристалічних (СКМ) та склокомпозиційних матеріалів (СКпМ) проводили з використанням спеціальних та стандартних методик, згідно з вимогами діючих нормативних документів до силікатних виробів та виробів для індивідуального захисту й деталей електричних приладів. Більш детально усі використані методи досліджень розглянуті у відповідному розділі роботи. Відносну діелектричну проникність та тангенс кута діелектричних втрат на частотах ультракоротких хвиль визначали за допомогою комп'ютерного порівняльного аналізу експериментальної та розрахункової частотної залежності коефіцієнту стоячої хвилі дослідного зразку.

Дослідження складу, структури, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей дослідних зразків здійснювали з використанням обладнання:

кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ», кафедри прикладної електродинаміки ХНУ ім. В.Н. Каразіна, НТК «Інститут монокристалів» НАНУ та ПАТ «УкрНДІВ» ім. А.С. Бережного (м. Харків).

Балістичні випробування дослідних зразків проводились у науково-дослідній лабораторії факультету військової підготовки Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Електрофізичні випробування дослідних зразків проводились на базі КП «Міськелектротранссервіс» і кафедри електроізоляційної та кабельної техніки НТУ «ХПІ».

За результатами проведених теоретичних, лабораторних та балістичних досліджень за темою дисертаційної роботи одержані такі наукові результати:

Розроблено склади зміцнених склокомпозиційних матеріалів (СКМ) з високою тріщинностійкістю на основі β -сподумену технічного призначення та визначено оптимальні технологічні параметри їх одержання, які забезпечують формування нано- та субмікронної об'ємнозакристалізованої структури за механізмом спінодального фазового розділення в умовах двостадійної низькотемпературної термічної обробки.

Вперше:

- встановлено тристадійний механізм структуро- та фазоутворення в стеклах системи $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-LiF-CaF_2-P_2O_5-SiO_2$, за яким на першому етапі за умов додержання співвідношення $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3-6$ та вмісту $Li_2O = 8-10$ мас. %, $\Sigma (TiO_2, ZnO, CeO_2, P_2O_5) = 6,5$ мас. % спостерігається утворення сиботаксичних груп $[Si_2O_6]$ у розплаві. На другому етапі забезпечення інтенсивного формування зародків метасилікату літію ($T = 550$ °C) у формі сферолітів за механізмом фазового розділення дозволяє створити умови для кристалізації β -евкриптиту ($T = 650$ °C) при забезпеченні в'язкості $\eta = 10^{8,7-9,26}$ Па·с. На третьому етапі спостерігається протікання об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла за рахунок перекристалізації в стабільні кристали β -сподумену стовбчастого плоского призматичного габітуса ($T = 850$ °C) з вмістом кристалів 50–80 об.% та їх розміром від 0,4 до 1,0 мкм;

– встановлено, що сподуменвмісні склокристалічні та склокомпозиційні матеріали теплотехнічного, електротехнічного і радіотехнічного призначення, що отриманні за скляною та керамічною технологією методами шлікерного лиття та пресування і зміцненні шляхом іонообмінної обробки в парах над розплавом або у розплаві NaNO_3 , характеризуються регульованою світлопроникністю $T \leq 0,7 \%$ та високими експлуатаційними властивостями ($K_{IC} = 2,6\text{--}3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$; $HV = 8,2\text{--}10,8 \text{ ГПа}$; $\sigma_{\text{ст}} = 620\text{--}820 \text{ МПа}$; $\alpha = 22,4\text{--}27,6 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$; $T_{\text{розм}} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$; $E_m = 37 \text{ МВ/м}$; $\text{tg}\delta = 0,008$; $\varepsilon = 9$, $\lg \rho_v = 15$, $f = 10^6 \text{ Гц}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) та радіопрозорістю ($\text{tg}\delta = 0,006$; $\varepsilon = 4,75$, $\lg \rho_v = 15$, $f = 10^{10} \text{ Гц}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$);

– встановлено, що забезпечення об'ємного зміцнення СКМ шляхом введення наповнювачів – ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 , або $\alpha\text{-SiC}$ та формування градієнтної тришарової структури СКпМ (СКМ; СКМ та 30 мас. % $\alpha\text{-SiC}$; графіт) зі змінною ε : 4,75; 6,2 та 12,3 дозволяє отримати методом пресування сподуменові склокомпозиційні матеріали з високими термомеханічними властивостями ($K_{IC} = 3,5\text{--}8,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$; $HV = 8,94\text{--}10,65 \text{ ГПа}$; $KCU = 5,6\text{--}6,2 \text{ кДж/м}^2$; $E = 308\text{--}320 \text{ ГПа}$; $RE\ 90(h)$; $M = 1,16 \text{ ГПа}^2\cdot\text{м}^3\cdot\text{кг}^{-1}$; $v = 13,27 \text{ км/с}$; $B = 1,1 \text{ м}^{1/2}$; $\rho = 2410 \text{ кг/м}^3$), для розробки полегшених бронеелементів для індивідуального захисту (клас захисту 6), зокрема зі здатністю до радіопоглинання для забезпечення маскуванія засобів озброєння.

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, сформульовано мету і задачі, об'єкт, предмет та методи дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення роботи, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ присвячено аналізу сучасних наукових досліджень в напрямку створення полегшених високоміцних матеріалів для індивідуального захисту від високошвидкісного динамічного навантаження та теплотехнічного призначення. Обґрунтована необхідність застосування СКМ для розробки високоміцних бронеелементів, елементів тепло-, електро- та радіотехніки.

У другому розділі обґрунтовано вибір напрямків і методики досліджень процесів формування та властивостей розроблених СКМ та СКпМ, а також подано опис розрахункових та експериментальних методів, застосованих у роботі. Наведена характеристика вихідних сировинних компонентів, висвітлені результати попередніх досліджень та сформульована робоча гіпотеза.

Третій розділ присвячений розробці вихідних літійалюмосилікатних стекол для розробки високоміцних сподуменвмісних склокристалічних матеріалів із заданими фізико-хімічними, технологічними та експлуатаційними характеристиками, зокрема, з високою світлопроникністю для застосування в теплотехніці.

Четвертий розділ містить експериментальні результати оптимізації складу скла для одержання СКМ, технологічних параметрів термічної обробки та зміцнення, формування градієнтної структури сподуменвмісних склокомпозиційних матеріалів для створення полегшених бронееlementів для індивідуального захисту, елементів електротехніки та радіотехніки з властивостями до радіопоглинання або радіопрозорості.

У п'ятому розділі наведено технологію одержання високоміцних СКМ та СКпМ військового та технічного призначення та результати випробувань електрофізичних властивостей розроблених СКпМ, бронестійкості та вогнестійкості зразків. Визначена конкурентоздатність розроблених сподуменвмісних склокомпозиційних матеріалів з урахуванням їх технологічності, вартості та ваги виробів.

Ключові слова: склокомпозиційні матеріали, β -сподумен, наноструктура, зміцнені матеріали, електричні властивості, елементи бронезахисту, вогнестійкість, градієнтна структура.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. *Ryabinin S. High-strength spodumene glass-ceramic materials / Savvova O., Babich O., Voronov G., Ryabinin S. // Strength of materials, 2017. – Vol. 49, № 3. – P. 488–495.*

2. *Рябінін С.О.* Залежність ударостійкості від швидкості розповсюдження хвиль в літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалах / О.В. Саввова, В.Л. Топчий, С.О. Рябінін та ін. // Вісник НТУ «ХП». Серія «Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів», 2017. – № 41 (1263). – С. 71–75.

3. *Рябінін С.О.* Інноваційні напрямки розробки високоміцних прозорих склокристалічних матеріалів захисної дії / О.В. Саввова, О.В. Бабич, В.Л. Топчий, С.О. Рябінін // Наука і оборона, 2017. – № 3/4. – С. 73–81.

4. *Рябінін С.О.* Іонообмінне зміцнення літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів / О.В. Саввова, Г.К. Воронов, В.Л. Топчий та ін. // Хімія, фізика та технологія поверхні, 2018. – Т. 9, № 3. – С. 263–274.

5. *Ryabinin S.A.* Technologikal Aspects of the Production of Optically Transparent Glass Ceramic Materials Based on Litium-Silicate Glasses / O.V. Savvova, L.L. Bragina, D.V. Petrov et.al. // Glass and Ceramics, 2018. – № 3-4. – P.127–132.

6. *Рябінін С.О.* Дослідження термічних властивостей захисних літійалюмосилікатних склокерамічних матеріалів / О.В. Саввова, В.Л. Топчий, С.О. Рябінін // Кераміка: наука і життя, 2018. – № 3 (40). – С. 34–39.

7. *Рябінін С.О.* Розробка ударостійких склокристалічних матеріалів для радіопрозорих бронееlementів / О.В. Саввова, А.Ф. Ляховський, Н.К. Блінова та ін. // Питання хімії та хімічної технології, 2019. – № 3. – С. 151–157.

8. *Рябінін С.О.* Дослідження впливу механічних властивостей на бронестійкість сподуменових склокристалічних матеріалів / О.В. Саввова, С.О. Рябінін, Г.К. Воронов та ін. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2020. – № 1. – С. 33–37.

9. *Рябінін С.О.* Особливості формування наноструктури в літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалах на початкових етапах зародкоутворення / О.В. Саввова, О.І. Фесенко, Г.К. Воронов та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2020. – Т. 18, № 4. – С. 889–902.

10. *Рябінін С.О.* Алюмосилікатні склокерамічні матеріали електротехнічного призначення / О.В. Саввова, Г.К. Воронов, С.О. Рябінін, та ін. // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного». – Харків : Каравела, 2020. – №120. – С.175 – 185.

11. *Рябінін С.О.* Високоміцні алюмосилікатні склокомпозиційні матеріали зі спеціальними електрофізичними властивостями / О.В. Саввова, Н.К. Блінова, О.І. Фесенко та ін. // Functional material, 2021. – Vol. 21, № 4. – P. 421 – 426.

12. *Рябінін С.О.* Особливості стуктуроутворення сподуменвмісних склокристалічних матеріалів після термічної обробки / О.В. Саввова, Г.К. Воронов С.О. Рябінін та ін. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2021. – № 1. – С. 38–43.

13. *Рябінін С.О.* Визначення залежності ударної в'язкості літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів від їх модуля пружності / О.В. Саввова, С.О. Рябінін, В.Л. Топчий / Фізичні явища в твердих тілах: XIII Міжнар. конф., 5-8 грудня, 2017 р.: матеріали конф. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2017. – С. 38.

14. *Рябінін С.О.* Зміцнення поверхні літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів шляхом іонного обміну / С.О. Рябінін, О.В. Саввова, Г.К. Воронов // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018): I Міжнар. (XI Українська) наукова конф. студ., аспірантів і молодих учених, 27-29 березня 2018 р.: збірник тез доп. – Вінниця: ДНУ ім. Василя Стуса, 2018. – С. 265.

15. *Рябінін С.О.* Отримання радіопоглинаючих бронематеріалів для захисту спеціальної техніки / С.О. Рябінін, О.В. Саввова // «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я»: XXVI Міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD-2018, 16 – 18 травня 2018 р.: у 4 ч. Ч II.: тези доп. – Харків: НТУ «ХПІ», 2018. – С. 297.

16. *Рябінін С.О.* Актуальні проблеми створення склокерамічної броні / О.В. Саввова, Г.К. Воронов, С.О. Рябінін // «Перспективи розвитку озброєння

та військової техніки сухопутних військ»: Міжнар. науково-технічної конф., 17-18 травня 2018 р: збірник тез доп. – Львів: НАСУВ, 2018. – С. 57.

17. *Рябінін С.О.* Радіопрозорі склокристалічні матеріали військового призначення / О.В. Саввова, Г.К. Воронов, О.В. Бабіч та ін. // Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики України. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки: VI Міжнар. конф., 11-12 жовтня 2018 р.: збірник тез.– Київ: МОУ, 2018. – С. 132–134.

18. *Рябінін С.О.* Тріщиностійкі композиційні сподуменвмісні матеріали захисної дії / О.В. Саввова, С.О. Рябінін, Г.К. Воронов // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. научно-техн.конф., 17-18 травня 2018 р: сборник тезисов. – Харьков, 2018. – С. 37.

19. *Рябінін С.О.* Ударостійкі літійалюмосилікатні склокристалічні матеріали для індивідуального захисту / С.О. Рябінін, О.В. Саввова, Л.Л. Брагіна // «Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалічних та силікатних матеріалів»: Міжнародна науково-технічна конференція, 10-11 жовтня 2018 р.: збірник тез. – Дніпро: ДВНЗ «УДХТУ», 2018. – С.45.

20. *Ryabinin S.* The high-strength composite materials for the elements of local armor / O. Savvova, S. Ryabinin, V. Topchiy, V. Tymofieiev // La science et la technologie à l'ère de la société de l'information, France, 2019. – Vol. 8. – P. 53–55.

21. *Рябінін С.О.* Перспективні методи виготовлення деталей зі склокераміки складного профілю / С.О. Рябінін, О.В. Саввова, Є.О. Світличний // «Сучасні проблеми хімії»: XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів, 20-23 травня 2019 р.: збірник тез. – Київ: КНУ ім. Тараса Шевченка, 2019. – С. 74.

22. *Рябінін С.О.* Технологічні параметри розробки матеріалів на основі літійалюмосилікатної склокераміки за шлікерною технологією / С.О. Рябінін, О.В. Саввова // «Львівські хімічні читання – 2019»: XVII наукова конференція, 2-5 червня, 2019 р.: збірник наукових праць. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка. – С. 129.

23. *Рябінін С.О.* Технологічні аспекти виготовлення деталей зі склокераміки за керамічною технологією / С.О. Рябінін, О.В. Саввова, / «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій»: Міжнар. науково-практична конф, присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, 7-8 листопада 2019 р.: матеріали конф. – Харків: ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, 2019. – С.105.

24. *Рябінін С.О.* Дослідження методів зміцнення літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів шляхом введення наповнювачів / С.О. Рябінін, О.В. Саввова // «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2020): III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених, 25-27 березня 2020 р. : збірник тез доповідей. – Вінниця: ДНУ ім. Василя Стуса. – С.140.

25. *Рябінін С.О.* Дослідження хвильових властивостей ударостійких склокристалічних матеріалів / С.О. Рябінін, О.В. Саввова // «Проблеми та досягнення сучасної хімії»: XXI Наукова молодіжна конф., 7-8 травня 2020 р. : збірник тез доповідей. – Одеса: НАНУ, ФХІ ім. А.В. Багатського, 2020. – С. 40.

26. *Рябінін С.О.* Визначення термічних властивостей сподуменових склокристалічних матеріалів / С.О. Рябінін, О.В. Саввова / Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Международ. научно-техн.конф., 2020 р: сборник тезисов. –Харьков, 2020. – С. 63–64.

27. *Рябінін С.О.* Дослідження діелектричних властивостей склокристалічних матеріалів / С.О. Рябінін, О.В. Саввова, О.Ю. Федоренко // «Сучасні проблеми хімії»: XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 20-22 травня 2020 р.: збірник тез. – Київ: КНУ ім. Тараса Шевченка. – С.124.

ABSTRACT

Riabinin S.O. Strengthened spodumene glass composite materials for multifunctional purposes. – Qualifying scientific work as a manuscript.

The thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy on the specialty 161 – “Chemical Technologies and Engineering” (field of expertise 16 Chemical and Bioengineering). – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2021.

The thesis is devoted to the development of strengthened glass composite materials based on spodumene for technical purposes, in particular, for individual protection against high-speed dynamic loading and parts of electrical devices.

Subject of research are the processes of structure and phase formation of glass-ceramic materials based on lithium aluminosilicate glasses, strengthening mechanisms, performance properties and technological parameters for obtaining of glass composite materials.

Object of research is strengthened glass composite materials for technical purposes.

Research methods. Determination of the physicochemical properties of glasses and the performance characteristics of glass-ceramic (GCM) and glass-composite materials (GCpM) was carried out using special and standard techniques, given in the corresponding chapter of the work. The relative dielectric constant and the loss-angle tangent at the frequencies of ultra-short waves were determined using a computer comparative analysis of the experimental and calculated frequency dependence of the standing wave ratio of the test sample. The physicochemical properties of the materials were determined in accordance with the requirements of the current regulatory documents for silicate materials.

The research was carried out using the equipment of the Department of Technology of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels of NTU «KhPI», Department of Applied Electrodynamics of V.N. Karazin Kharkiv National University, Scientific and Technological Complex «Institute of Single Crystals» of

the National Academy of Sciences of Ukraine, JSC «UkrRI of Refractories» named after A.S. Berezhny (Kharkiv).

Ballistic tests of test samples were carried out in the A0501 military unit (Chuguiv). Electrophysical tests of samples were carried out by UC "Gorelektrotransservice".

As a result of the research on the topic of the dissertation work, the following scientific results were obtained:

Compositions of reinforced glass-composite materials with high crack resistance based on β -memory of technical purpose have been developed and optimal technological parameters of their production have been determined, which provide formation of nano- and submicron volume-crystallized structure by spinodal phase separation mechanism in two-stage low-temperature processing.

For the first time:

- a three-stage mechanism of structure and phase formation in glasses of the $R_2O-RO-RO_2-R_2O_3-LiF-CaF_2-P_2O_5-SiO_2$ system was established, according to which: at the first stage, provided that the ratio $Al_2O_3: SiO_2 = 1: 3-6$ and the content of $Li_2O = 8-10$ wt. %, $\Sigma (TiO_2, ZnO, CeO_2, P_2O_5) = 6.5$ wt. % the formation of the $[Si_2O_6]$ sybotaxic groups were observed in the melt; at the second stage, ensuring the intensive formation of nuclei of lithium metasilicate ($T = 550$ °C) in the form of spherulites by the phase separation mechanism makes it possible to create conditions for the crystallization of β -eucryptite ($T = 650$ °C) Pa·s while ensuring the viscosity $\eta = 10^{8,7-9,26}$ Pa·s. At the third stage, volumetric fine-disperced crystallization of glass was observed due to recrystallization into stable crystals of β -spodumene of a columnar planar prismatic habit ($T = 850$ °C) with a crystal content of 50–80 vol.% and their size from 0.4 to 1.0 μm ;

- it has been established that effective spodumene-containing glass-ceramic and glass-composite materials for thermal, electrical and radio engineering purposes, obtained by glass and ceramic technology by slip casting and pressing and strengthening by ion-exchange treatment in vapors over the melt or in the $NaNO_3$ melt, were characterized by adjustable light transmittance $T \leq 0.7\%$ and high

operational properties ($K_{1C} = 2.6\text{--}3.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$; $HV = 8.2\text{--}10.8 \text{ GPa}$; $\sigma_{\text{com}} = 620\text{--}820 \text{ MPa}$, $\alpha = (22.4\text{--}27.6) \cdot 10^{-7} \text{ deg}^{-1}$; $T_{\text{soft}} = 1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $E_m = 37 \text{ MV/m}$; $\text{tg} \delta = 0.008$; $\varepsilon = 9$, $\log \rho_v = 15$, $f = 10^6 \text{ Hz}$, $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) and radio transparency ($\text{tg} \delta = 0.006$; $\varepsilon = 4.75$, $\log \rho_v = 15$ $f = 10^{10} \text{ Hz}$, $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

– it was found that the ensure of volume strengthening of GCM by adding of fillers – ZrO_2 stabilized with Y_2O_3 or a-SiC and the formation of a gradient three-layer structure of GCpM (GCM; GCM and 30 wt% a-SiC; graphite with variable ε : 4.75; 6.2 and 12 respectively) allows to obtain by pressing method the spodumene glass composite materials with high thermomechanical properties ($K_{1C} = 3.5\text{--}8.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$; $HV = 8.94\text{--}10.65 \text{ GPa}$; $KCU = 5.6\text{--}6.2 \text{ kJ/m}^2$; $E = 308\text{--}320 \text{ GPa}$; RE 90 (h), $M = 1.16 \text{ GPa}^2 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; $v = 13.27 \text{ km/s}$, $B = 1.1 \text{ m}^{1/2}$; $\rho = 2410 \text{ kg/m}^3$), for the development of lightweight armored elements for personal protection (6 class protection), in particular, with the ability to absorb radio to ensure camouflage of weapons.

The introduction substantiates the relevance of the problem, shows the connection between work with scientific programs, plans and themes, formulates the goal and objectives, object, subject and methods of research, defines the scientific novelty and practical significance of the work, characterizes the personal contribution of the applicant and approbation of the work.

The first chapter is devoted to the analysis of modern scientific research in the direction of creation lightweight high-strength materials for personal protection against high-speed dynamic loading and heat engineering purposes. The necessity of using GCM for the development of high-strength armored elements and elements of thermal and electrical and radio engineering has been substantiated.

In the second chapter, the choice of directions and methods for studying the formation processes and properties of the developed GCM was substantiated, as well as a description of the calculation and experimental methods used in the work was given. The characteristics of raw materials were given, the results of previous studies were highlighted and a working hypothesis was formulated.

The third chapter was devoted to the development of model lithium aluminosilicate glasses for the development of high-strength spodumene-containing glass-ceramic materials with specified physicochemical, technological and operational characteristics, in particular, high light transmittance for use in heat engineering.

The fourth chapter contains experimental results of optimization of glass composition for obtaining GCM, technological parameters of heat treatment and strengthening, formation of a gradient structure of spodumene-containing glass-composite materials to create lightweight armored elements for personal protection, elements of electrical engineering and radio engineering with the ability to radio absorption and radio transparency.

In the fifth chapter, the technology for obtaining of high-strength GCM and GCpM for military and technical purposes and the results of testing the electrophysical properties of the developed GCpM, armor resistance and fire resistance of samples were presented. The competitiveness of the developed spodumene-containing glass composite materials was determined, taking into account their manufacturability, cost and weight of products.

Key words: glass composite materials, β -spodumene, nanostructure, hardened materials, electrical properties, armor protection elements, fire resistance, gradient structure.

LIST OF PUBLICATIONS OF THE APPLICANT

1. *Ryabinin S.* High-strength spodumene glass-ceramic materials / O. Savvova, O. Babich, G. Voronov, S. Ryabinin // *Strength of materials*, 2017. – Vol. 49, No 3. – P. 488–495.

2. *Riabinin S.O.* Zalezhnist udarostiikosti vid shvydkosti rozpovsiudzhennia khvyl v litiialiumosylikatnykh sklokrystalichnykh materialakh / O.V. Savvova, V.L. Topchy, Riabinin S. O., ta in. // *Visnyk NTU «KhPI». Seriia «Innovatsiini doslidzhennia u naukovykh robotakh studentiv»*, 2017. – No 41 (1263). – P. 71–75.

3. *Riabinin S.O.* Innovatsiini napriamky rozrobky vysokomitsnykh prozorykh sklokrystalichnykh materialiv zakhysnoi dii / O.V. Savvova, O.V. Babych, V.L. Topchy, S.O. Riabinin // Nauka i oborona, 2017. – No 3/4. – P. 73–81.

4. *Riabinin S.O.* Ionoobminne zmitsnennia litiialiumosylikatnykh sklokrystalichnykh materyaliv / O.V. Savvova, H.K. Voronov, V.L. Topchy ta in. // Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni, 2018. – Vol. 9, No 3. – P. 263–274.

5. *Ryabinin S.A.* Technological Aspects of the Production of Optically Transparent Glass Ceramic Materials Based on Litium-Silicate Glasses / O.V. Savvova, L.L. Bragina, D.V. Petrov et.al. // Glass and Ceramics, 2018. – No 3-4. – P.127–132.

6. *Riabinin S.O.* Doslidzhennia termichnykh vlastyvostei zakhysnykh litiialiumosylikatnykh sklokeramichnykh materialiv / O.V. Savvova, V.L. Topchy, S.O. Riabinin // Keramika: nauka i zhyttia, 2018. – No 3 (40). – P. 34–39.

7. *Riabinin S.O.* Rozrobka udarostiikykh sklokrystalichnykh materialiv dlia radioprozorykh broneelementiv / O.V. Savvova, A.F. Liakhovskyi, N.K. Blinova ta in. // Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii, 2019. – No 3. – P. 151–157.

8. *Riabinin S.O.* Doslidzhennia vplyvu mekhanichnykh vlastyvostei na bronestiikist spodumenovykh sklokrystalichnykh materialiv / O.V. Savvova, S.O. Riabinin, H.K. Voronov ta in. // Visnyk NTU «KhPI». Seriia: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia, 2020. – No 1. – P. 33–37.

9. *Riabinin S. O.* Osoblyvosti formuvannia nanostruktury v litiialiumosylikatnykh sklokrystalichnykh materiialakh na pochatkovykh etapakh zarodkoutvorennia / O.V. Savvova, O.I. Fesenko, H.K. Voronov ta in. // Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohii, 2020. – Vol. 18, No 4. – P. 889–902.

10. *Riabinin S.O.* Aliumosylikatni sklokeramichni materialy elektrotekhnichnoho przyznachennia / O.V. Savvova, H.K. Voronov, S.O. Riabinin, ta in. // Zbirnyk naukovykh prats VAT «UkrNDIVohnetryviv imeni A.S. Berezhnoho». – Kharkiv: Karavela, 2020. – No 120. – P. 175–185.

11. *Riabinin S.O.* Vysokomitsni aliumosylikatni sklokompozytsiini materialy zi spetsialnymy elektrofizychnymy vlastyvostiamy / O.V. Savvova, N.K. Blinova, O.I. Fesenko et. al. // *Functional material*, 2021. – Vol. 21, № 4. – P. 421–426.

12. *Riabinin S.O.* Osoblyvosti stukturoutvorennia spodumenvmisnykh sklokrystalichnykh materialiv pislia termichnoi obrobky / O.V. Savvova, H.K. Voronov S.O. Riabinin, ta in. // *Visnyk NTU «KhPI»*. Seriia: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia, 2021. – No 1. – P. 38–43.

13. *Riabinin S.O.* Vyznachennia zalezhnosti udarnoi viazkosti litiialiumosylikatnykh sklokrystalichnykh materialiv vid yikh modulia pruzhnosti / Savvova O.V., Riabinin S.O., Topchy V.L. / *Fizychni yavyshecha v tverdykh tilakh: KhIII Mizhnar. konf., 5-8 hrudnia, 2017 r.: materialy konf.* – Kharkiv: KhNU im. V.N. Karazina, 2017. – P. 38.

14. *Riabinin S.O.* Zmitsnennia poverkhni litiialiumosylikatnykh sklokrystalichnykh materialiv shliakhom ionnoho obminu / S.O. Riabinin, O.V. Savvova, H.K. Voronov // *Khimichni problemy sohodennia (KhPS-2018): I Mizhnar. (KhI Ukrainska) naukova konf. stud., aspirantiv i molodykh uchenykh, 27-29 bereznia 2018 r.: zbirnyk tez dop.* – Vinnytsia: DNU im. Vasylia Stusa, 2018. – P. 265.

15. *Riabinin S.O.* Otrymannia radiopohlynaiuchykh bronematerialiv dlia zakhystu spetsialnyi tekhniky / S.O. Riabinin, O.V. Savvova // *«Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia»: XXVI Mizhnar. nauk.-prakt. konf. MicroCAD-2018, 16-18 travnia 2018 r.: u 4 ch. Ch II.: tezy dop.* – Kharkiv: NTU «KhPI», 2018. – P. 297.

16. *Riabinin S.O.* Aktualni problemy stvorennia sklokeramichnoi broni / O.V. Savvova, H.K. Voronov, S.O. Riabinin // *«Perspektyvy rozvytku ozbroiennia ta viiskovoi tekhniky sukhoputnykh viisk»: Mizhnar. nauково-tekhnichnoi konf., 17-18 travnia 2018 r: zbirnyk tez dop.* – Lviv: NASUV, 2018. – P. 57.

17. *Riabinin S.O.* Radioprozori sklokrystalichni materialy viiskovoho pryznachennia / O.V. Savvova, H.K. Voronov, O.V. Babich ta in. // *Problemy koordynatsii voienno-tekhnichnoi ta oboronno-promyslovoi polityky Ukrainy.*

Perspektyvy rozvytku ozbroiennia ta viiskovoi tekhniky: VI Mizhnar. konf., 11-12 zhovtnia 2018 r.: zbirnyk tez.– Kyiv: MOU, 2018. – P. 132–134.

18. *Riabinin S.O.* Trishchynostiiki kompozytsiini spodumenvmisni materialy zakhysnoi dii / O.V. Savvova, S.O. Riabinin, H.K. Voronov // Tekhnolohyia y prymerenye ohneuporov y tekhnicheskoi keramyky v promyshlennosti: Mezhdunar. nauchno-tekhn.konf., 17-18 travnia 2018 r: sbornyk tezysov. –Kharkov, 2018. – P. 37.

19. *Riabinin S.O.* Udarostiiki litiialiumosylikatni sklokrystalichni materialy dlia indyvidualnoho zakhystu / S.O. Riabinin, O.V. Savvova, L.L. Brahina // «Fizyko-khimichni problemy tekhnolohii tuhoplavkykh nemetalichnykh ta sylikatnykh materialiv»: Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia, 10-11 zhovtnia 2018 r.: zbirnyk tez.– Dnipro: DVNZ «UDKhTU», 2018. – P. 45.

20. *Ryabinin S.* The high-strength composite materials for the elements of local armor / O. Savvova, S. Ryabinin, V. Topchiy, V. Tymofieiev // La science et la technologie à l'ère de la société de l'information, France, 2019.– Vol. 8. – P. 53–55.

21. *Riabinin S.O.* Perspektyvni metody vyhotovlennia detalei zi sklokeramiky skladnoho profilu / S.O. Riabinin, O.V. Savvova, Ye.O. Svitlychnyi // «Suchasni problemy khimii»: XX Mizhnarodna konferentsiia studentiv ta aspirantiv, 20-23 travnia 2019 r.: zbirnyk tez. – Kyiv: KNU im. Tarasa Shevchenka, 2019. – P. 74.

22. *Riabinin S.O.* Tekhnolohichni parametry rozrobky materialiv na osnovi litiialiumosylikatnoi sklokeramiky za shlikernoiiu tekhnolohiieiu. / S.O. Riabinin, O.V. Savvova // «Lvivski khimichni chytannia – 2019»: KhVII naukova konferentsiia, 2–5 chervnia, 2019 r.: zbirnyk naukovykh prats . – Lviv: LNU im. Ivana Franka. – P.129.

23. *Riabinin S.O.* Tekhnolohichni aspekty vyhotovlennia detalei zi sklokeramiky za keramichnoiiu tekhnolohiieiu / S.O. Riabinin, O.V. Savvova / «Aktualni pytannia khimii ta intehrovanykh tekhnolohii»: Mizhnar.naukovo-praktychna konf, prysviachenoii 80-richchiiu kafedry khimii KhNUMH im. O. M. Beketova, 7-8 lystopada 2019 r.: materialy konf. – Kharkiv: KhNUMH im. O. M. Beketova, 2019. – P.105.

24. *Riabinin S.O.* Doslidzhennia metodiv zmitsnennia litiialiumosylikatnykh sklokrystalichnykh materialiv shliakhom vvedennia napovniuvachiv / S.O. Riabinin, O. V. Savvova // «Khimichni problemy sohodennia» (KhPS-2020): III Mizhnarodna (KhIII Ukrainska) naukova konferentsiia studentiv, aspirantiv i molodykh uchenykh, 25-27 bereznia 2020 r. : zbirnyk tez dopovidei. – Vinnytsia: DNU im. Vasylia Stusa. – P.140.

25. *Riabinin S.O.* Doslidzhennia khvylovykh vlastyvostei udarostiikykh sklokrystalichnykh materialiv / S.O. Riabinin, O.V. Savvova // «Problemy ta dosiahnennia suchasnoi khimii»: XXI Naukova molodizhna konf., 7-8 travnia 2020 r. : zbirnyk tez dopovidei. – Odesa: NANU, FKhI im. A.V. Bahatskho, 2020. – P. 40.

26. *Riabinin S.O.* Vyznachennia termichnykh vlastyvostei spodumenovykh sklokrystalichnykh materialiv / S.O. Riabinin, O.V. Savvova / Tekhnolohyia y pryimenenye ohneuporov y tekhnicheskoi keramyky v promshlennosti: Mezhdunar. nauchno-tekhn.konf., 2020: sbornyk tezysov. – Kharkov, 2020. – P. 63–64.

27. *Riabinin S.O.* Doslidzhennia dielektrychnykh vlastyvostei sklokrystalichnykh materialiv / S.O. Riabinin, O.V. Savvova, O.Iu. Fedorenko // «Suchasni problemy khimii»: XXI Mizhnarodna konferentsiia studentiv, aspirantiv ta molodykh vchenykh, 20-22 travnia 2020 r. .: zbirnyk tez. – Kyiv: KNU im. Tarasa Shevchenka. – P.124.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	7
Вступ.....	8
1 Аналіз сучасних літературних даних	16
1.1 Сучасний стан розробок в галузі створення матеріалів для бронезахисних елементів.....	16
1.1.1 Текстильна броня.....	17
1.1.2 Полімерна композитна броня.....	20
1.1.3 Металева броня.....	22
1.1.4 Керамічна броня.....	25
1.2 Інноваційні напрямки створення склокерамічних матеріалів	29
1.2.1 Високоміцні склокристалічні матеріали як елементи бронезахисту.....	29
1.2.2 Зміцнені склокристалічні матеріали з високими електричними та термічними властивостями.....	36
1.3 Методи зміцнення склокристалічних матеріалів.....	45
1.3.1 Іонообмінне зміцнення склокристалічних матеріалів	46
1.3.2. Формування наноструктури склокристалічних матеріалів....	49
1.4 Висновки за розділом 1.....	51
2 Обґрунтування вибору напрямку та методики досліджень.....	53
2.1 Вибір напрямку досліджень.....	53
2.2 Методика досліджень.....	54
2.2.1 Визначення структурних критеріїв скломатриці.....	57
2.2.2 Визначення швидкості розповсюдження звукових хвиль у модельних стеклах.....	59
2.2.3 Методики визначення механічних властивостей скломатеріалів.....	60
2.2.4 Визначення ударостійкості та бронестійкості матеріалів.....	61
2.2.5 Визначення електричних властивостей скло матеріалів.....	61

2.3 Сировинні матеріали, варка стекол та виготовлення дослідних зразків склокристалічних матеріалів	62
3 Розробка модельних стекол як основи високоміцних склокристалічних матеріалів.....	66
3.1 Вибір критеріїв для розробки склокристалічних матеріалів поліфункціонального призначення.....	66
3.1.1 Вибір критеріїв для склокристалічних матеріалів як елементів індивідуального захисту.....	66
3.1.2 Вибір критеріїв для склокристалічних матеріалів електротехнічного призначення	69
3.2 Обґрунтування вибору складів стекол для одержання високоміцних склокристалічних матеріалів та синтез модельних стекол.....	72
3.2.1 Вибір системи для одержання захисних склокристалічних матеріалів	72
3.2.2 Проектування складів та встановлення комплексу критеріїв-вимог до скломатриці – основи високоміцних склокристалічних матеріалів.....	79
3.3 Дослідження області склоутворення та кристалізаційної здатності в літійалюмосилікатних стеклах.....	87
3.3.1 Дослідження області склоутворення в модельних стеклах.....	87
3.3.2 Дослідження кристалізаційної здатності модельних стекол....	87
3.4 Дослідження формування структури і фазового складу модельних стекол при їх термічній обробці.....	94
3.4.1 Дослідження структури склокристалічних матеріалів.....	95
3.4.2 Дослідження механізму нуклеації та формування структури склокристалічних матеріалів при їх термічній обробці.....	98

3.4.3 Дослідження впливу в'язкості на кристалізаційну здатність модельних стекол та склокристалічних матеріалів на їх основі.....	101
3.5 Вибір режиму термічної обробки при одержанні високоміцних склокристалічних матеріалів.....	103
3.6 Дослідження щільності, механічних та термічних властивостей склокристалічних матеріалів.....	106
3.6.1 Визначення щільності дослідних склокристалічних матеріалів.....	106
3.6.2 Дослідження механічних властивостей склокристалічних матеріалів.....	107
3.6.3 Дослідження термічних властивостей склокристалічних матеріалів.....	108
3.6.4 Дослідження світлопропускання склокристалічних матеріалів.....	111
3.7 Висновки за розділом 3.....	113
4 Розробка високоміцних склокристалічних матеріалів як елементів індивідуального захисту, електротехніки та електроніки.....	115
4.1 Розробка скла як основи високоміцних склокристалічних матеріалів та дослідження його структури	115
4.1.1 Оптимізація складу скла та його синтез.....	115
4.1.2 Дослідження склоутворення та кристалізаційної здатності оптимізованого складу склокристалічного матеріалу.....	115
4.1.3 Дослідження структури оптимізованого складу склокристалічного матеріалу	116
4.1.4 Дослідження в'язкості склокристалічного матеріалу.....	122
4.2 Розробка високоміцного склокристалічного матеріалу та дослідження його властивості.....	123
4.2.1 Вибір режиму термічної обробки.....	123

4.2.2 Вибір методів формування виробів.....	124
4.2.3 Дослідження щільності та механічних властивостей високоміцного склокристалічного матеріалу.....	131
4.2.4 Дослідження термічних властивостей склокристалічного матеріалу.....	133
4.2.5 Дослідження електричних властивостей склокристалічного матеріалу.....	133
4.3 Зміцнення оптимізованого склокристалічного матеріалу.....	139
4.3.1 Зміцнення оптимізованого склокристалічного матеріалу іонообмінною низькотемпературною обробкою	139
4.3.2 Зміцнення оптимізованого склокристалічного матеріалу шляхом введення наповнювачів.....	145
4.4 Розробка радіопоглинаючих матеріалів градієнтного типу на основі склокристалічних матеріалів.....	151
4.5 Висновки за розділом 4.....	157
5 Технологічні параметри одержання розроблених склокомпозиційних матеріалів та результати дослідно-промислових випробувань.....	161
5.1. Розробка технологічної схеми для одержання склокомпозиційних матеріалів	161
5.2 Дослідні випробування розроблених склокристалічних матеріалів.	162
5.2.1 Випробування електрофізичних властивостей зразків	162
5.2.2 Прогнозування бронестійкості розроблених склокристалічних матеріалів.....	164
5.2.3 Визначення вогнестійкості розроблених склокристалічних матеріалів	167
5.2.4 Визначення бронестійкості та конкурентної здатності розроблених склокристалічних матеріалів.....	168
5.3 Висновки за розділом 5.....	170
Висновки	172
Список використаних джерел.....	175

Додатки.....	200
Додаток А Акт результатів лабораторних випробувань електрофізичних властивостей зразків електротехнічних склокерамічних матеріалів.....	200
Додаток Б Технологічна інструкція про виготовлення склокристалічного матеріалу СП-10 як композиційного матеріалу для бронеелементів індивідуального захисту.....	204
Додаток В Акт балістичного випробування експериментального композиційного захисного бронеелементу.....	212
Додаток Г Довідка про впровадження результатів дисертаційної роботи в практику навчального процесу НТУ «ХПІ».....	214