

Досліджено можливість зміцнення склокристалічних покриттів при одночасній дії трьох видів модифікаторів (ZnO , TiO_2 , SnO_2). Експериментально виявлено вплив концентрації кожного з трьох оксидів-модифікаторів на фазові перетворення покриттів в процесі термообробки. Запропоновано механізм дії оксидів-модифікаторів на утворення та зростання зародків кристалів отриманих фаз. Тонкі кристалічні фази, які іммобілізовані до скломатриці, сприяють утворенню однорідної ситалоподібної структури. При цьому досягається співмірність часток, яка дозволяє одержати матеріал із високими міцносними і термомеханічними властивостями

Ключові слова: скломатриця, оксиди-модифікатори (ZnO , TiO_2 , SnO_2), тонкі кристалічні фази, міцносні і термомеханічні властивості

Исследовано возможность упрочнения стеклокристаллических покрытий при одновременном действии трех видов модификаторов (ZnO , TiO_2 , SnO_2). Экспериментально выявлено влияние концентрации каждого из трех модификаторов на фазовые превращения в процессе термообработки покрытий. Предложен механизм действия оксидов-модификаторов на образование и рост зародышей кристаллов образующихся фаз. Тонкие кристаллические фазы, которые иммобилизованы в стекломатрицу, способствуют образованию однородной ситалоподобной структуры. При этом достигается соразмерность частиц, позволяющая получить материал с высокими прочностными и термомеханическими свойствами

Ключевые слова: стекломатрица, оксиды-модификаторы (ZnO , TiO_2 , SnO_2), тонкие кристаллические фазы, прочностные и термомеханические свойства

УДК 666.642; 666.29; 666.263

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.74854

ВПЛИВ МОДИФІКОВАНИХ СКЛОМАТРИЦЬ НА ЗМІЦНЕННЯ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ

Г. В. ЛісачукДоктор технічних наук, професор,
керівник науково-дослідною частиною*

E-mail: lisachuk@khp.kharkov.ua

Р. В. КривобокКандидат технічних наук,
заступник керівника науково-дослідною частиною*

E-mail: krivobok@khp.kharkov.ua

Л. О. Білостоцька

Старший науковий співробітник*

E-mail: tyud48@ukr.net

Ю. Д. Трусова

Старший науковий співробітник*

E-mail: trusova-y@ukr.net

Л. В. Павлова

Науковий співробітник*

E-mail: pavlova-luda50@ukr.net

К. В. Подчасова

Молодший науковий співробітник*

E-mail: tripodkat@ukr.net

*Кафедра технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Багалія, 21, м. Харків, Україна, 61002

1. Вступ

Склокристалічні покриття з підвищеною міцністю є новим класом високоресурсних матеріалів, які відрізняються унікальними технічними та експлуатаційними властивостями. Мікроструктуру цих матеріалів визначають технологічні параметри отримання, вид модифікуючих домішок, рівномірний розподіл фаз в скломатриці.

Введення модифікуючих домішок впливає насамперед на регулювання процесів фазоутворення, отримання мікрокристалічної щільної структури матеріалу з необхідною міцністю скломатриці.

Особливе місце у створенні високоміцних склокристалічних покриттів займають [1] сполуки тугоплавких d-перехідних металів II, IV груп періодичної системи елементів.

Це пов'язано з особливостями їх кристалохімічної будови:

– такі метали мають недолік електронів на внутрішніх s, p та d-орбіталях; це призводить до того, що вони з достатньою легкістю можуть відбирати електрони з любого джерела, яким можуть бути міжвузлові атоми кисню;

– більшість перехідних металів мають достатньо великі атомні ресурси і при утворенні сполук з атомами неметалів можуть підлягати правилу Хегга [2]. Згідно з правилом відношення радіусів атомів неметалу до металу повинні бути менше значення 0,59. Сполуки металів II, IV груп з киснем можна розглядати як найбільш стійкий (в термодинамічному відношенні) матеріал для склокристалічних покриттів.

У зв'язку з цим актуальність цієї роботи полягає у керуванні процесу контрольованої об'ємної кристалі-

зації для отримання покриттів з мікроструктурою, яка забезпечує високі міцності та термомеханічні властивості.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Міцність є найважливішою характеристикою матеріалу. У склокристалічних матеріалів вона зазвичай вище аніж у стекл. Підвищена міцність склокристалічних матеріалів пояснюється їх високим модулем пружності $((8-14) \cdot 10^4$ МПа) порівняно зі склом ($7 \cdot 10^4$ МПа). Підвищена міцність склокристалічних матеріалів обумовлена наявністю однорідної тонкозернистої мікроструктури, яка виконує роль каркасу жорсткості [3]. Утворення мікронапружень в об'ємі склокристалічного матеріалу сприяє виникненню і збільшенню мікротріщин. Середні розміри мікротріщин і механічна міцність визначаються структурою склокристалічного матеріалу. При рівномірному розподілі кристалів в об'ємі скломатеріалу з достатньо великим об'ємом кристалічної фази розмір мікротріщин їх розповсюдження може бути обмежено простором між кристалами. Такий самий механізм «блокування» тріщин перешкодами застосовується і в ситах. Але якщо для ситалів ступінь закристалізованості може складати 60÷90 %, то для склокристалічних покриттів оптимальна кількість кристалічної фази повинна знаходитися в межах 30÷55 % [4], тому властивості склокристалічних покриттів залежать від кількості та виду фаз, які утворюються.

Щодо впливу окремих компонентів на ступінь кристалізації немає єдиної думки дослідників, однозначним є лише висновок про збільшення швидкості утворення зародків кристалізації і зниження швидкості їхнього росту при введенні до складу модифікаторів каталізаторів кристалізації. Кристалічна фаза може складатися із кристалів одного або декількох типів, що визначається як хімічним складом скла, так і умовами його термообробки. Використання в якості модифікаторів складовидної кремнекисневої сітки оксидів sr-елементів, в тому числі ZnO, TiO₂, SnO₂, дозволить контролювати створення щільної структури матеріалу, який має відрізнятися підвищеною міцністю. Механізм ущільнення вихідного каркаса скломатриці полягає у вбудовуванні (інтеркаляції) модифікуючих груп типу [RO_x] до сиботаксичних об'єднань ближнього порядку і початку формування зародків нової кристалічної фази типу твердих розчинів. Від того, як відхиляються розміри вбудованої групи від основної сітки скла (в більший чи менший бік), залежить ущільнення чи розривлення структури склокомпозиції в цілому [5].

В останній час з'явився інтерес до діоксиду олова, як до компонента, який грає різноманітну роль у складах силікатних стекл. Авторами [6, 7] отримана оптично прозора монодисперсна склокераміка з високою щільністю. Питання ролі SnO₂ в силікатних системах та його впливу на фізико-хімічні та кристалізаційні властивості в науковій літературі присвячено обмежене число робіт. В роботах [8, 9], наведено дані щодо впливу SnO₂ на процеси ліквідації та кристалізації. Встановлено, що SnO₂ не може ізоморфно заміщувати SiO₂ в структурі силікатного скла, тому при кристалізації легко утворює самостійну фазу – каситерит.

Внесок SnO₂ у показники властивостей стекл вельми складний і залежить від координаційного стану олова, який, в свою чергу, визначається його концентрацією, умовами синтезу і складом стекл. Згідно з правилом співвідношення іонних радіусів катіонів та аніонів для іону [SnO]⁴⁺ можлива як четверна, так і шестерна координація, але розмір тетраедру [SnO₄] суттєво більший за розмір тетраедру [SiO₄], тому вбудовування груп [SnO₄] до кремнекисневої сітки є проблематичним, навіть дуже обмеженим. Більш сталою є шестерна координація [SnO]⁶⁺, внаслідок чого SnO₂ легко виділяється з розплаву у вигляді кристалів каситериту [8]. Ці дослідження виконані в зв'язку з тим, що на їх основі одержують склокристалічні матеріали для створення виробів, основними вимогами до технології яких є забезпечення високої швидкості формування заданих фаз і тонкокристалічної структури при відносно невисоких (до 1200 °C) температурах.

Невирішеною частиною проблеми залишається виявлення впливу композицій із деяких оксидів-модифікаторів на процеси фазоутворення та мікроструктуру при отриманні високоміцних склокристалічних покриттів.

3. Мета та задачі дослідження

Метою дослідження є одержання високоміцних склокристалічних покриттів шляхом спрямованого процесу фазоутворення та формування мікроструктури при використанні трьох видів домішок.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- встановити вплив модифікуючих компонентів, що містять ZnO, TiO₂, SnO₂, і дослідити концентраційні межі їх присутності в складах склокристалічних покриттів;
- встановити особливості формування фазового складу і мікроструктури покриттів та їх вплив на характеристики міцності.

4. Матеріали та методи дослідження фізико-механічних властивостей склокристалічних покриттів

При розробці склокомпозицій для оптимізації їх складів за критерієм найбільшої схильності до кристалізації використали розрахунковий метод прогнозування кристалізаційної здатності стекл за комплексом структурно-чутливих коефіцієнтів [10].

Вимірювання межі міцності при згині проводилось на зразках у вигляді паралелепіпедів розміром 35×70×10 мм на лабораторному приладі МП-100. В момент руйнування зразка при його згині фіксували руйнівну силу та розраховували межу міцності на згин за такою формулою:

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2}, \quad (1)$$

де P – руйнівна сила в момент згину, Н; l – відстань між опорними призмами, мм; b – ширина дослідного зразка, мм; h – товщина дослідного зразка, мм.

Визначення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) здійснювали на вертикальному кварцовому дилатометрі ДКВ-5а з використанням

зразків довжиною 50 мм і діаметром 3 мм в інтервалі температур 20–600 °С. Значення ТКЛР розраховували за формулою:

$$\text{ТКЛР} = \frac{1000 \cdot \Delta l_0 + k \cdot l}{1000 \cdot (t - 20) \cdot l}, \quad (2)$$

де l – довжина зразка при кімнатній температурі; Δl_0 – зміна довжини зразка; $(t-20)$ – різниця кінцевої та початкової температур інтервалу; k – поправка на розширення деталей дилатометра з кварцового скла.

Визначення термостійкості покриттів проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-118-2002 на керамічних зразках з покриттям шляхом нагрівання від 125 °С (протягом 30 хвилин) із збільшенням температури через кожні 25 °С з подальшим охолодженням у воді з температурою 20 °С протягом 10 хвилин. Покриття вважається термічно стійкими, якщо після випробування не виявлено ушкоджень на поверхні. Кінцева температура, яка досягається при випробуванні, є мірою тріщиностійкості покриття.

Мікротвердість склокристалічних покриттів визначали на приборі ПМТ-3 методом втиснення алмазної піраміди в поверхню покриття і наступного розрахунку значення мікротвердості за відбитком, який лишився на поверхні зразка [11].

Фазовий склад покриттів визначали за допомогою методу рентгенофазового аналізу (РФА) із застосуванням дифрактометра ДРОН-3М з CuK α -випромінюванням і нікелевим фільтром при стандартних умовах його роботи. Для ідентифікації фаз використовували американську картотеку [12].

Петрографічні дослідження проводилися на полірованих шліфах (аншліфах) у відбитому світлі на мікроскопі NU-2E при збільшенні 80–320 \times та в імєрсійних препаратах у прохідному поляризаційному світлі на мікроскопі МИН-8 при збільшенні 100–480 \times .

Для розрахунку в'язкості ($lg(\eta)$), поверхневого натягу (σ) та ТКЛР модельних склакомпозицій на кафедрі кераміки (м. Харків, Україна) була розроблена програма на мові Delphi «Свойства glazuru» [13], яка дозволяє розрахувати ці властивості за хімічним складом покриття.

5. Результати дослідження впливу модифікованих скломатриць на утворення фаз та структурну організацію покриттів

Вихідна скломатриця була синтезована за технологією покриттів та обмежена вмістом оксидів, мас. %: Al₂O₃ – 12,5÷17,5; SiO₂ – 43,5÷53,5; R₂O в кількості 5,5 мас. % та RO в кількості 8,5 мас. %. В якості модифікаторів вибрані [14] сполуки інтеркаляції елементів II і IV груп, характеристики яких наведено в табл. 1, 2.

Виходячи з даних, що вказані в таблицях, та згідно з правилом Хегга, фази інтеркаляції є фазами змінного складу, а відповідні їм хімічні формули зазвичай характеризують максимальний вміст у них металодів. На базі фаз інтеркаляції легко утворюються тверді розчини із дефектною ґраткою. Висока міцність цих фаз пояснюється великою міцністю міжатомних зв'язків, додатковими зв'язками, що виникають поміж неметалічними та металічними атомами, і малими величинами міжатомних відстаней внаслідок втиснення металодів атомів.

Таблиця 1

Атомні характеристики та фізичні властивості елементів II і IV групи

Найменування властивостей	Хімічні елементи			
	Zn	Si	Ti	Sn
Атомний номер	30	14	22	50
Атомна маса, а. е. м.	65,370	28,086	47,956	118,690
Радіус іона за Беловим і Бокієм, нм	0,139	0,039	0,064	0,067
Радіус атома за Беловим і Бокієм, нм	0,083	0,134	0,146	0,158
Ступені окиснення	2	4; 2; –4	4; 3	4; 2
Щільність, г/см ³	7,133	2,33	4,505	7,29
Температура плавлення, К	692,5	1696	1838	505

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики технічних оксидних матеріалів

Показники фізичних властивостей	Найменування оксидних мінералів		
	Цинкіт Zinkite ZnO	Рутил Rutile TiO ₂	Кассітерит Cassiterite SnO ₂
Твердість за Моосом	4–5	6–6,5	6–7
Щільність, г/см ³	5,64–5,68	4,2	6,950
Мікротвердість, МПа	2340	10000	9885–12043
Температура плавлення, °С	1950–2000	1850	1625
ТКЛР, К ^{–1}	316·10 ^{–8} (при 40 °С, оси с) – 539·10 ^{–8} (при 40 °С, ⊥ оси с)	8,19 (0–500 °С)	3,76·10 ^{–6} (20–650 °С)

На основі приведених в табл. 1, 2 даних були вибрані в якості модифікаторів ZnO, TiO₂, SnO₂ та розглянуті склади склокристалічних покриттів за їх участю.

В табл. 3 приведені хімічні склади, а в табл. 4 розрахункові і експериментальні значення властивостей розплавів і поливних покриттів, які випалені при температурі 1200 °С.

Таблиця 3

Хімічний склад склокристалічних покриттів

Шифр складу	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	BaO	ZnO	TiO ₂	SnO ₂
1	53,5	17,5	2,0	3,5	1,5	2,5	4,5	–	–	15,0
2	51,0	15,0	2,0	3,5	1,5	2,5	4,5	5,0	10,0	5,0
3	43,5	12,5	2,0	3,5	1,5	2,5	4,5	10,0	10,0	10,0

Розгляд характеристик властивостей розплавів приведених складів показав, що за значеннями логарифму в'язкості та поверхневого натягу оптимальним є склад 2. За термомеханічними та міцностними показниками оптимальним є склад 3. Комплексна оцінка фазоутворення проведена методом рентгенофазового аналізу та петрографічним методом.

На рис. 1 представлено рентгенограми експериментальних складів покриттів.

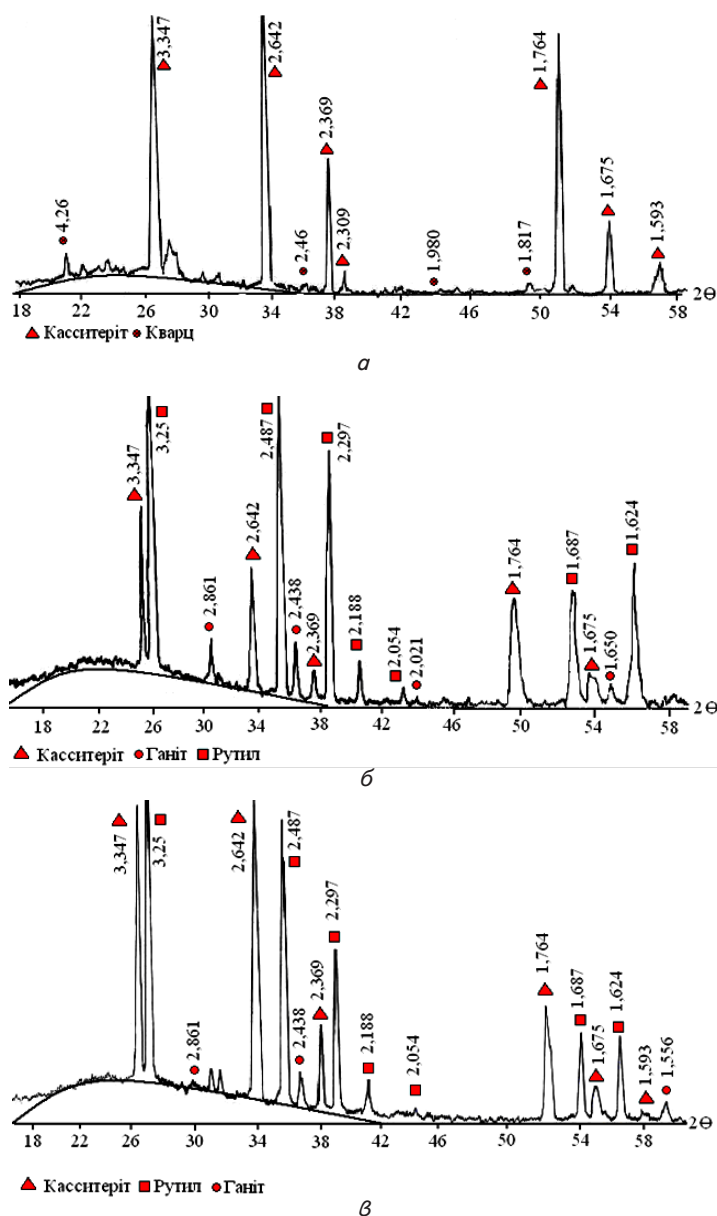


Рис. 1. Рентгенограми покриттів: а – склад 1; б – склад 2; в – склад 3

З рис. 1 можна зробити висновок, що при використанні в якості модифікатора SnO_2 (склад 1, рис. 1, а) відбувається інтенсивна кристалізація фази касситериту. В домішковій кількості спостерігаються фази кварцу.

Фазовий склад 2 відрізняється наявністю чітко виражених піків рутилу, касситериту, ганіту. При цьому область аморфності зростає на 33 % порівняно зі складом 1.

Фазовий склад 3 містить у великій кількості касситерит, рутил, ганіт, при цьому область аморфності збільшується на 16 % порівняно зі складом 2 (рис. 1, б).

Петрографічні дослідження показали, що покриття складається з безбарвної прозорої ізотропної склоподібної речовини, в якій спостерігаються рівномірно розподілені «включення» фаз. Частинок, незважаючи на дуже маленькі розміри, неправильної форми, частіше ізометричні, в меншій мірі – видовжені. Характеристика фазового складу склокристалічних покриттів наведена в табл. 5.

Аналізуючи дані табл. 4, 5, можна побачити, що максимальними показниками термічної стійкості, мі-

кротвердості та міцності при згині характеризуються покриття складу 3 (рис. 1, в), яке значно перевищує дані по відомим складам нефритованих покриттів [15].

Таблиця 4

Розрахункові та експериментальні властивості розплавів і поливних покриттів

Найменування властивостей покриттів	Шифр складу		
	1	2	3
Логарифм в'язкості, $\lg \eta$ (Па·с)	3,94	1,81	2,69
Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^{-3}$ Н/м	311,80	312,28	323,15
ТКЛР, 10^{-6} град $^{-1}$	5,14	5,82	6,18
Термостійкість, °С	200	225	>275
Межа міцності на згин, МПа	158	196	230
Мікротвердість, МПа	7680	7750	8080
Модуль пружності, ГПа	86	92	104

Таблиця 5

Фазовий склад поливних покриттів

Шифр складу	Склад кристалічної фази	Середній розмір зерна, мкм	Кількість склофази	Показник світлозаломлення $\pm 0,003$
1	касситерит, кварц	20	12,04	1,35
2	касситерит, ганіт, рутил	10	19,89	1,65
3	касситерит, ганіт, рутил	менше 2	21,6	2,21

6. Обговорення результатів дослідження залежності міцності та термомеханічних властивостей від сумарної концентрації оксидів-модифікаторів

Дослідження показали, що найбільшим ефектом зміцнення склокристалічних покриттів, володіє склад 3, де сумарна концентрація оксидів-модифікаторів (ZnO , TiO_2 , SnO_2) складає 30 %. Виявлена основна особливість фазового складу зазначеного покриття. По даним РФА у складах 2 та 3 (рис. 1, б, в) зона аморфності збільшується на 40–50 % у порівнянні зі складом 1. Але показники міцності та термостійкості (табл. 4) не тільки не знижуються, але й навпроти значно зростають. Така особливість пов'язана з комплексною дією оксидів-модифікаторів, які витискаються в результаті зростання зерен основних фаз за межу цих зерен – в склофазу, зміцнюючи її.

За даними рентгеноструктурного аналізу, зразки, які випалені при 1200 °С, зі вмістом оксидів-модифікаторів 20–30 % (склад 2, 3) складаються із суміші трьох фаз: касситериту, ганіту, рутилу. Наявність вказаних фаз є причиною підвищення фізико-механічних властивостей у покриттях, які зростають в залежності від концентрації катіонів-модифікаторів. Дані табл. 5 свідчать про те, що зі збільшенням концентрації оксидів-модифікаторів знижується середній розмір кристалів новоутворених фаз (менше 2 мкм). Такі покриття мають витримувати механічні навантаження тиску та тертя, які можуть бути порівняні із ситаловими виробами.

На основі отриманих даних можна зробити висновок про вплив оксидів-модифікаторів на властивості скломатриць та надати механізм їх дії, який полягає в наступному:

– у силікатних розплавах з трьома катіонами-модифікаторами спостерігається нестатистичне розподілення катіонів-модифікаторів різного типу поміж силікатними аніонами різного ступеню полімеризації, які відповідають принципам кислотно-основної взаємодії в силікатних розплавах. Механізм зміцнення скломатриці полягає в інтеркаляції (вбудовуванні) модифікуючих груп (ZnO та TiO_2) у сітку скла та початку формування зародків нової кристалічної фази типу твердих розчинів;

– можливість широкого змінення фазового складу та мікроструктури при дії трьох модифікаторів є особливістю і перевагою покриттів, що дозволяє змінити їх властивості в заданому напрямку. Таким чином, при вивченні механізму формування тонкокристалічної об'ємної структури покриттів з трьома модифікаторами виявлена різка відмінність в процесах зародження та зростання кристалів при введенні SnO_2 , ZnO , TiO_2 . Так, SnO_2 у кількості 15 % не активує процес фазоутворення, але грає роль звичайного модифікуючого оксиду, введення додатково оксидів цинку та титану сприяє формуванню об'ємної кристалізації з виділенням фаз ганіту та рутилу, що сприяє значному зміцненню покриттів.

Нові склади склокристалічних покриттів з підвищеною (на 50 %) міцністю та термічною стійкістю (на 70 %)

можуть знайти широке застосування в техніці, медицині, різних галузях промисловості – хімічній, машинобудівній та будівництві.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень встановлено:

– найбільш ефективним способом структурної організації склокристалічного матеріалу є застосування трьох видів оксидів-модифікаторів (ZnO , TiO_2 , SnO_2) сумарна концентрація яких складає не менше 30 %. Вивчені особливості структуроутворення, роль та концентраційні межі кожного з них. Введення TiO_2 (5–10 %) та ZnO (5–10 %) сприяє утворенню рутилу та ганіту відповідно, які підвищують фізико-механічні властивості покриттів (межа міцності при згині, мікротвердість, термостійкість). Введення SnO_2 не активує процес фазоутворення, але його присутність (не менше 15 %) пригнічує ріст кристалів новоутворених фаз;

– комплексне застосування трьох оксидів-модифікаторів (не менше 30 %) сприяє утворенню тонкокристалічного покриття, з розміром часток не більше 2 мкм, при відносно невисоких (до 1200 °C) температурах випалу;

– отримані результати можуть застосовуватися для синтезу склокристалічних покриттів із заданим фазовим складом та мікроструктурою.

Література

1. Лукин, Е. С. Современная оксидная керамика и области ее применения [Текст] / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, А. И. Козлов // Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – № 1. – С. 3–13.
2. Костиков, В. И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы [Текст] / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560 с.
3. Mukherjee, D. The influence of TiO_2 content on the properties of glass ceramics: Crystallization, microstructure and hardness [Text] / D. Mukherjee, S. Das // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40, Issue 3. – P. 4127–4134. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.08.067
4. Левицкий, И. А. Особенности структуро- и фазообразования в цирконийсодержащих фриттах и глазурях [Текст] / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, Н. В. Мазура // Стекло и керамика. – 2009. – № 7. – С. 25–28. doi: 10.1007/s10717-009-9178-7
5. Шиманская, А. Н. Особенности формирования титансодержащих глазурных покрытий плиток для полов [Текст] / А. Н. Шиманская, И. А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2016. – № 3. – С. 24–30. doi: 10.1007/s10717-009-9178-7
6. Chiodini, N. Nanostructured SnO_2 – SiO_2 glassceramic: a competitor for Si nanodots in silica [Text] / N. Chiodini, A. Paleari, M. Romagnoli // Nanophotonic Materials and Systems II. – 2005. – Vol. 5925. – P. 77–86. doi: 10.1117/12.616537
7. Paleari, A. Nanostructured SnO_2 – SiO_2 glassceramic thin films as electroluminescent material: an impedance spectroscopy analysis [Text] / A. Paleari, N. Chiodini, M. Romagnoli // Nanophotonic Materials IV. – 2007. – Vol. 6639. doi: 10.1117/12.732449
8. Бобкова, Н. М. Кристаллизация стекол системы K_2O – Li_2O – Al_2O_3 – SiO_2 модифицированных SnO_2 [Текст] / Н. М. Бобкова, Н. М. Кузьменкова // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 11–13. doi: 10.1007/s10717-009-9096-8
9. Бобкова, Н. М. Кристаллизация лейцита из стеклообразующих расплавов системы K_2O – Al_2O_3 – SiO_2 [Текст] / Н. М. Бобкова, Н. М. Кузьменкова, И. А. Богданович // Стекло и керамика. – 2008. – № 6. – С. 32–34.
10. Саввова, О. В. Структурные изменения в стеклах системы R_2O – RO – TiO_2 – P_2O_5 – R_2O_3 – SiO_2 при их микроликвации [Текст] / О. В. Саввова, Л. Л. Брагина, Е. В. Бабич // Стекло и керамика. – 2010. – № 12. – С. 7–10.
11. Брагина, Л. Л. Технология эмали и защитных покрытий [Текст]: учеб. пособие / Л. Л. Брагина, А. П. Зубехин, Я. И. Белый и др. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
12. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names) [Text]. – Pennsylvania (USA): JCDPDS (Intern. Centr. Diff. Data), 1985. – 1856 p.
13. Лисачук, Г. В. Програма расчета вязкости, поверхностного натяжения и ТКЛР для многокомпонентных стекол [Текст] / Г. В. Лисачук, О. А. Романова, Р. В. Романов, Ю. Д. Трусова // Вісник НТУ «ХПИ». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – 2008. – № 33. – С. 137–142.
14. Li, D. Synthesis and intercalation properties of nanoscale layered tetratitanate [Text] / D. Li, J. Yang, L. L. Zhang, X. Wang // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – Vol. 12, Issue 6. – P. 1796–1799. doi: 10.1039/b109759h
15. Левицкий, И. А. Нефритованные легкоплавкие прозрачные глазури [Текст] / И. А. Левицкий, Г. Я. Миненкова // Стекло и керамика. – 1998. – № 8. – С. 34–37.