
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CuO}$

© 2021 г. Е. Н. Селиванов^{1, *}, А. С. Вусихис¹, С. В. Сергеева¹,
Р. И. Гуляева¹, В. В. Рябов¹

¹Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия
*e-mail: lazarevasv@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 27.11.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Методами дифференциально-термического анализа определены температуры де-витрификации, “холодной” кристаллизации, плавления и стеклования образцов системы $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CuO}$. В интервале температур 880–1300°C измерена вязкость алюмокальциевоборатных расплавов, содержащих до 8.1% CuO. Показано, что добавки оксида меди снижают вязкость и энергию активации вязкого течения.

Ключевые слова: оксидный расплав, бораты, вязкость, термические свойства, кристаллизация, стеклование, оксид меди

DOI: 10.31857/S0132665121020116

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы на основе оксида бора широко формируют при производстве стекол, глазурей и керамик, а также флюсов для выращивания монокристаллов оксидных соединений редких металлов [1–3]. Борсодержащие оксидные расплавы используют в процессах черной [4, 5] и цветной [6] металлургии, обеспечивая создание шлаков (оксидных расплавов) с требуемым набором физико-химических свойств. Применение боратов как флюсов в процессах рафинирования цветных металлов позволяет повысить качество черновой меди [6]. Кроме того, системы на основе оксида бора являются легкоплавкими [7, 8], поэтому их используют для задач моделирования металлургических процессов и корректировки свойств расплавов.

Интерес к боратным стеклам системы $\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MeO}$ (Me – Na, Mg, Ca, Sr, Ba) обусловлен их легкоплавкостью, рентгенопрозрачностью, высоким коэффициентом поглощения медленных нейтронов, низкими значениями показателя преломления, малой тепловой аберрацией и др. [9–11]. Оксид бора повышает скорости растворения тугоплавких оксидов и собственно стекловарения [12], оксид кальция – стойкость стекла в агрессивных средах, оксид алюминия – уменьшает склонность к ликвации, а оксид меди – обеспечивает фотохромность образцов [13]. Керамические изделия с добавлением боратов устойчивы к физическому воздействию, их добавка в глазури обеспечивает плавление при более низких температурах [9]. Оксид меди окрашивает глазурь в окислительной среде в синий цвет, а в восстановительной – в темно-красный [14]. При этом для получения блестящих покрытий оксид меди(II) необходимо вводить в количестве не более 15.0 мас. %.

Несмотря на значимость бораталюмокальциевых систем, сведения об их свойствах весьма ограничены [15–17], что осложняет обоснование температурных параметров

Таблица 1. Составы синтезированных образцов $B_2O_3-CaO-Al_2O_3-CuO$, %

Образец	B_2O_3	CaO	Al_2O_3	CuO
1	67.9	21.6	6.0	2.8
2	64.9	20.0	8.7	5.4
3	62.3	19.5	9.3	8.1

синтеза стекол и керамики. В связи с вышеизложенным сведения о свойствах стекол и расплавов системы $CaO-B_2O_3$ с добавками Al_2O_3 и CuO значимы для создания технологий производства (выплавка и охлаждение) новых материалов – бораталюмокальциевых стекол.

Цель исследования состоит в определении термических свойств стекол системы $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-CuO$ в широком температурном интервале и параметров вязкого течения расплавов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Прекурсоры готовили сплавлением ($1300^\circ C$) химически чистых (квалификация – “х. ч.”) прокаленных B_2O_3 ($210^\circ C$) и CaO ($910^\circ C$). Полученные сплавы имели соотношение B_2O_3/CaO около 3.2, что близко к эвтектическому составу системы B_2O_3-CaO с температурой плавления $955^\circ C$ [18]. После охлаждения прекурсоры измельчали и смешивали с необходимым количеством CuO , смесь переплавляли в алундовых тиглях. После изотермической выдержки расплава в течение 10 мин и $1350^\circ C$ проводили измерения вязкости вибрационным методом. Состав полученных образцов (табл. 1) после измерения вязкости соответствовал заданному отношению B_2O_3/CaO , содержание в них Al_2O_3 достигало 9.3%, а CuO – 8.1%. Исследуемые образцы системы $B_2O_3-CaO-CuO-Al_2O_3$ отличаются по содержанию Al_2O_3 и CuO , но имеют постоянное отношение B_2O_3/CaO . Составы образцов определены методами спектрометрии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Hitachi “Z-8000”. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре XRD 7000 Maxima (Shimadzu) в CuK_α -излучении в диапазоне углов рассеяния (2θ) равном $20^\circ-70^\circ$. Для количественной оценки термической стабильности образцов использованы характеристические температуры, выявленные при термическом анализе: температуры девитрификации (t_g), начала “холодной” кристаллизации (t_x) и ее экзотермического пика (t_c), плавления (t_{onset} и t_{liq}) и стеклования (t_s). По площади термических эффектов определены численные значения изменения теплоемкостей (Δc_p) и энтальпий ($\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{кр}$), характеризующих рассматриваемые превращения. Термический анализ образцов проведен на приборе Netzsch STA 449C Jupiter, предназначенном для совмещенной термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Образцы массой 18–23 мг помещали в платиновые тигли с крышками и подложками из Al_2O_3 . При обработке данных использованы стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis [19], обеспечивающего определение температур с точностью $\pm 0.1\%$ отн. Опыты проведены при нагреве образцов до $1150^\circ C$ и последующем охлаждении до $500^\circ C$ со скоростью $10^\circ C/мин$ в токе аргона особой чистоты (99.998% Ar).

Для измерения вязкости использован вибрационный вискозиметр (рис. 1), работающий в режиме вынужденных колебаний [20–22]. Измерительный шпиндель, изготовленный из платиновой проволоки для исключения взаимодействия с расплавом, погружали на глубину 10 мм. Момент касания расплава фиксировали индикатором, включенным в измерительную диагональ моста сопротивлений. Измерения вязкости выполнены с точностью $\pm 5\%$ в диапазоне температур $880-1300^\circ C$.

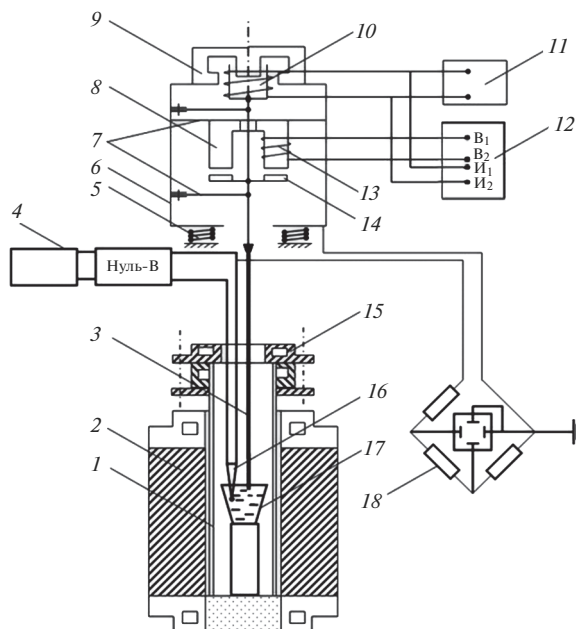


Рис. 1. Схема установки для измерения вязкости: чехол из Al_2O_3 (1); печь сопротивления (2); измерительный шуп (3); мультиметр цифровой APPA-207 (4); амортизирующие пружины (5); корпус вискозиметра (6); плоско-параллельные пружины (7); сердечник (8); кольцевой магнит (9); измерительная катушка (10); цифровой вольтметр (11); автогенератор (12); обмотка якоря (13); якорь вибратора (14); водоохлаждаемая крышка (15); термомпара (16); тигель с образцом (17); мост Уитсона (18).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2), на дифрактограммах образцов отсутствуют четко фиксируемые рефлексы каких-либо соединений. Выраженное гало при углах (2θ) около 30° и 42° свидетельствуют о стеклообразном состоянии образцов.

Для кальциевоалюмооборатного образца с 2.8% CuO (рис. 3) девитрификация начинается при 611°C . Изменение теплоемкости (Δc_p) равно $1.51 \text{ Дж}/(\text{г К})$. Процесс завершается при температуре 632°C . Для экзотермического эффекта “холодной” кристаллизации (начало/экстремум) при $817/855^\circ\text{C}$ значение $\Delta H_{\text{кр}}$ рассчитано равным $241.5 \text{ Дж}/\text{г}$. Плавление образца начинается около 898°C , что существенно ниже температуры эвтектики системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ [18]. Эффекта кристаллизации расплава при охлаждении образца не выявлено, что указывает на его склонность к переохлаждению. Образец имеет температуру стеклования при 606°C . Процесс сопровождается изменением теплоемкости (Δc_p) на $1.16 \text{ Дж}/(\text{г К})$.

Нагревание кальциевоалюмооборатного образца с 5.4% CuO также сопровождается девитрификацией, начинающейся с 598°C и оканчивающейся при 615°C , характеризующейся изменением теплоемкости на $1.16 \text{ Дж}/(\text{г К})$. Экзотермический эффект “холодной” кристаллизации при $800/818^\circ\text{C}$ имеет значение $\Delta H_{\text{кр}}$ равное $5.1 \text{ Дж}/\text{г}$. Плавление образца начинается при 888°C , экстремум имеет температуру 928°C . При охлаждении

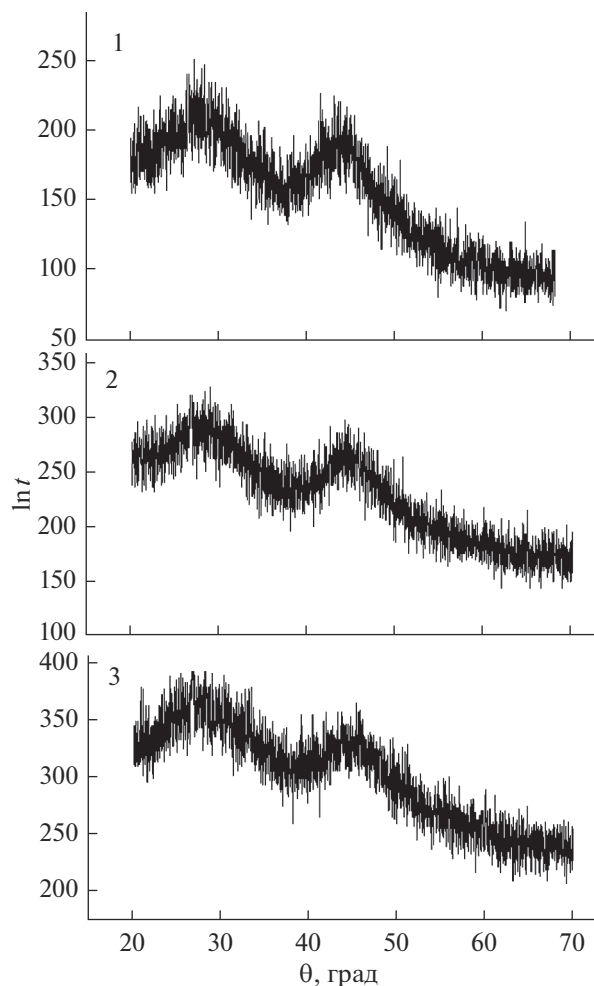


Рис. 2. Рентгенограммы образцов 1–3.

не выявлен эффект кристаллизации образца. Температура стеклования образца близка к 590°C , процесс характеризуется величиной Δc_p равной $0.65 \text{ Дж}/(\text{г К})$.

В ходе термического анализа кальциевоалюмооборатного образца с $8.1\% \text{ SiO}$ выявлены эффекты, аналогичные предыдущим: начало девитрификации зафиксировано при 586°C , а завершение – 612°C . Процесс стеклования начинается с 576°C . Эффекты “холодной” кристаллизации ($802/818^{\circ}\text{C}$) и плавления ($889/914^{\circ}\text{C}$) слабо выражены. Сопоставление результатов термического анализа показало (табл. 2), что в области исследованных составов повышение содержания SiO сопровождается снижением температур девитрификации, стеклования и плавления образцов.

В первом приближении, мерой термической стабильности стекол является величина $(t_s + 273)/(t_{liq} + 273)$, определяемая эмпирическим правилом Каузмана или “правилом двух третей”, согласно которому для большинства стеклообразующих систем в широком температурном интервале (до 2000°C) и скоростях охлаждения расплава от 0.01 до $10^{\circ}\text{C}/\text{с}$, это соотношение равно примерно 0.67 [23]. Уменьшением этого соот-

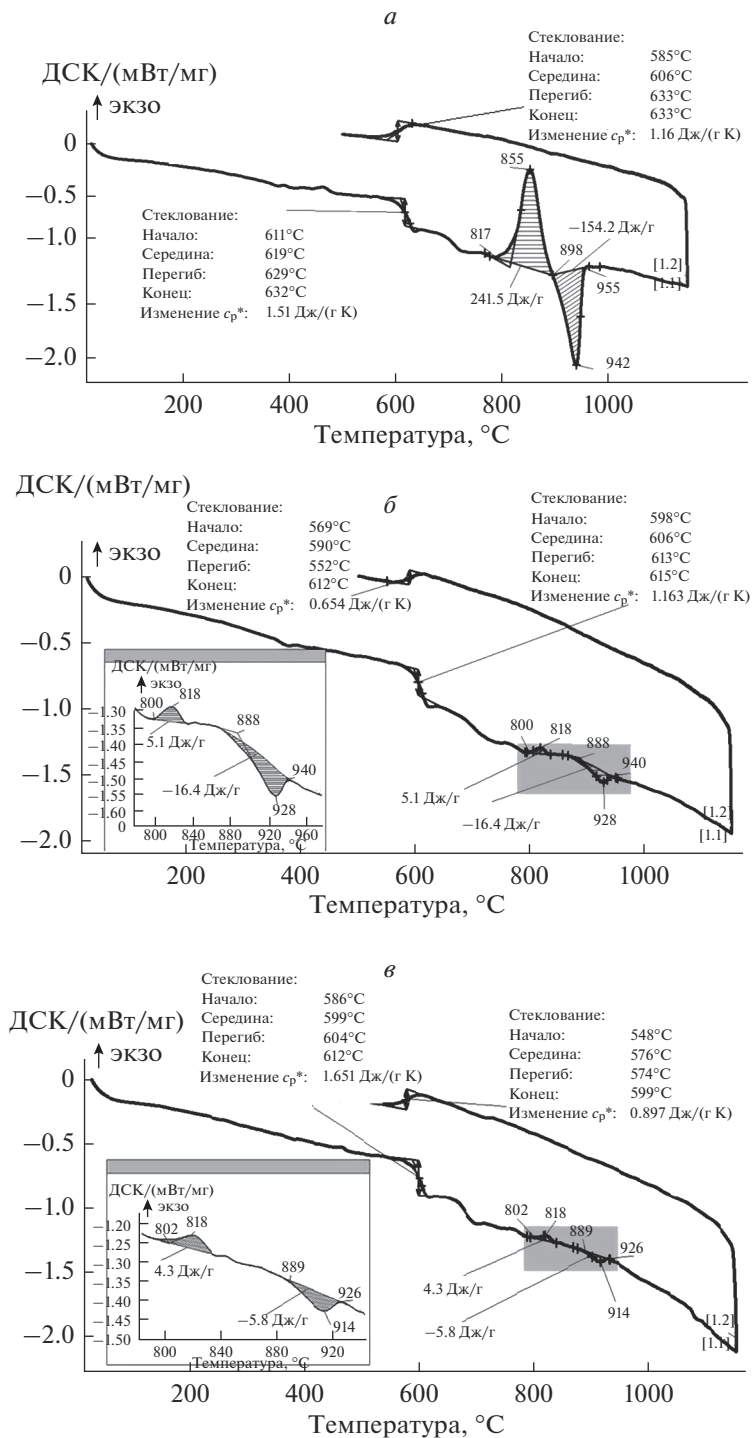


Рис. 3. Изменение тепловых потоков (ДСК) при нагреве и охлаждении ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в).

Таблица 2. Результаты термического анализа образцов системы $V_2O_3-CaO-Al_2O_3-CuO$

Образец	Нагрев									Охлаждение	
	девитрификация			“холодная” кристаллизация			плавление			стеклование	
	$t_g^{нач}, ^\circ C$	$t_g^{сер}, ^\circ C$	$\Delta c_p, Дж/(г К)$	$t_x, ^\circ C$	$t_c, ^\circ C$	$\Delta H_{кр}, Дж/г$	$t_{onset}, ^\circ C$	$t_{liq}, ^\circ C$	$\Delta H_{пл}, Дж/г$	$t_s, ^\circ C$	$\Delta c_p, Дж/(г К)$
1	611	620	1.51	817	855	-242	898	942	154	606	1.17
2	598	606	1.16	800	818	-5.1	888	928	17	590	0.65
3	586	599	1.65	802	818	-4.3	889	914	6	576	0.90

Таблица 3. Критерии термической стабильности образцов системы $V_2O_3-CaO-Al_2O_3-CuO$

Образец	$t_s, ^\circ C$	$t_{liq}, ^\circ C$	$(t_s + 273)/(t_{liq} + 273)$	Δt	H_r	H'	S
1	606	942	0.73	211	1.69	0.240	9.12
2	590	928	0.72	210	1.64	0.243	4.38
3	576	914	0.72	227	2.03	0.267	4.26

ношения трактуют как снижение тенденции системы к стеклованию. Кроме данного соотношения, для количественной оценки термической стабильности стекол используют: разницу между температурами начала кристаллизации и стеклования ($\Delta t = t_x - t_s$); критерий Хрубы (H_r), определяемый как соотношение $(t_x - t_s)/(t_{liq} - t_x)$; приведенную температуру стеклования (H') из выражения $(t_x - t_s)/(t_s + 273)$; критерий (S) вычисленный по уравнению Сааде–Пуле из соотношения $(t_c - t_x)(t_x - t_s)/(t_s + 273)$, где t_x, t_s, t_{liq} и t_c температуры начала кристаллизации, стеклования, плавления и максимума экзотермического пика кристаллизации соответственно. Для всех изученных образцов критерий стабильности составляет чуть более 2/3, что хорошо согласуется с правилом Каузмана. Величины остальных критериев также указывают на стабильность стеклообразного состояния образцов (табл. 3).

Важной кинетической характеристикой расплавов является их динамическая вязкость как одно из свойств, позволяющее оценить изменения в структуре. Вязкость зависит от размеров и формы частиц (единиц вязкого течения) перемещающихся в полостях по свободному объему, имеющемуся в структуре жидкостей. Поскольку величина свободного объема с ростом температуры возрастает, вязкость – уменьшается [24, 25]. Эта зависимость наблюдается и для системы $V_2O_3-CaO-Al_2O_3-CuO$ (рис. 4). В области температур над ликвидусом, добавки в расплав CuO монотонно снижают вязкость во всем рассмотренном интервале. При пониженных температурах эта зависимость не является монотонной: вязкость образца с 5.4% CuO имеет большее значение.

Для всех стеклообразующих жидкостей в широком температурном интервале зависимость вязкости от температуры выражена уравнением [26]:

$$\ln \eta = A + E_\eta \{t\} / R(t + 273), \tag{1}$$

где A, E_η, n – коэффициенты, определяемые экспериментально, t – температура расплава, $^\circ C, R$ – универсальная газовая постоянная, $Дж К^{-1} моль^{-1}$.

Энергия активации вязкого течения меняется с температурой и определяет перемещение структурных единиц расплава. Функциональную зависимость E_η от температу-

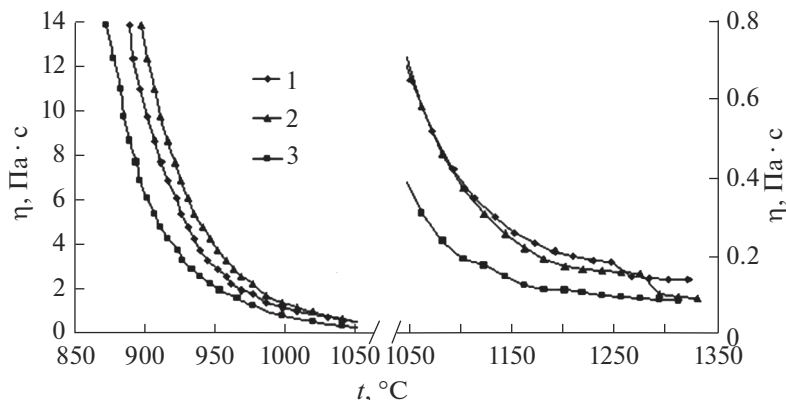


Рис. 4. Политермы вязкости расплавов $B_2O_3-CaO-CuO-Al_2O_3$ образцов 1–3.

ры представляют как $E_{\eta}^0/(t + 273)^{(n-1)}$. В области высоких температур зависимость (1) линейна и совпадает с уравнением Френкеля–Андрате [7]:

$$\ln \eta = A + E_{\eta}/R(t + 273). \quad (2)$$

Это уравнение справедливо для интервалов температур с постоянными структурными единицами вязкого течения. Поэтому энергия активации в этих интервалах не зависит от температуры.

В расплавах $B_2O_3-CaO-Al_2O_3-CuO$ при $977-1335^{\circ}C$ обнаружены две области линейного изменения вязкости (рис. 5) при представлении экспериментальных данных в координатах $\ln \eta - 1/(t + 273)$. Граница этих областей находится в точках пересечения прямых, характеризующих состояние (структуру) расплавов. Согласно полученным результатам (табл. 4), энергия активации вязкого течения (E_1) расплава в высокотемпературной области ($1335-1105^{\circ}C$) меняется в пределах $47.0-94.5$ кДж/моль. Причем E_1 образца с 5.4% CuO имеет большее значение.

В области температур $1160-977^{\circ}C$ энергия активации вязкого течения (E_2) меняется от 156.7 до 242.9 кДж/моль, причем большие значения E_2 характерны для расплавов с повышенным содержанием CuO.

В интервале ниже $997-1020^{\circ}C$ происходит полимеризация расплава, вязкость рассматриваемой системы не подчиняется уравнению Френкеля–Андрате, энергия активации зависит от температуры [26, 27]. Изменение вязкости связано с процессом ассоциации–диссоциации оксидных группировок и вязко-пластичным течением жидкости. В интервале температур, близких к ликвидусу (t_l) начинается стеклование

Таблица 4. Параметры вязкого течения в гомогенных областях расплавов

Образец	$\Delta t_1, ^{\circ}C$	A_1	$E_1, \text{кДж}$	R^2	$\Delta t_2, ^{\circ}C$	A_2	$E_2, \text{кДж}$	R^2
1	1325–1151	–7.41	71.6	0.952	1151–987	–14.7	156.7	0.996
2	1335–1161	–9.41	94.5	0.868	1161–1020	–14.9	166.9	0.998
3	1310–1105	–6.02	47.0	0.990	1105–996	–23.1	242.9	0.999

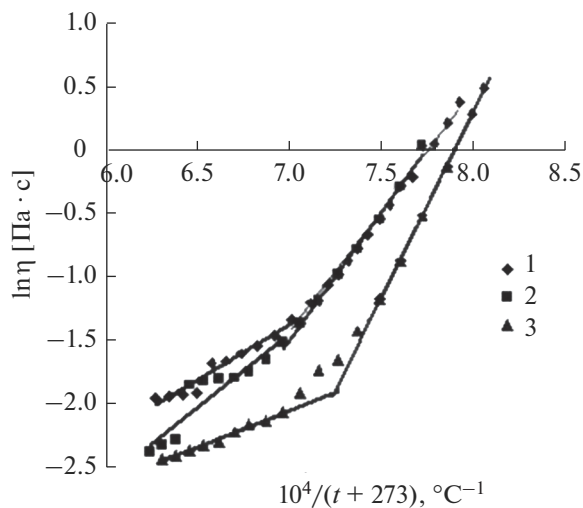


Рис. 5. Политермы вязкости расплавов V_2O_3 – CaO – CuO – Al_2O_3 в высокотемпературной области образцов 1–3 (точки – эксперимент, линии – аппроксимация).

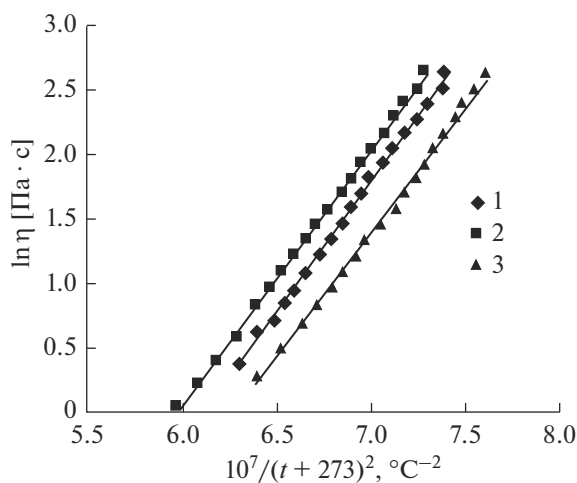


Рис. 6. Политермы вязкости образцов 1–3 в области температур менее 977 – 1020 °C (точки – эксперимент, линии – расчет).

расплава. Изменение вязкости с температурой (рис. 6) с высокой точностью описано линейным уравнением [28]:

$$\ln \eta = A + E_{\eta}^{\circ} / R(t + 273)^2. \quad (3)$$

Параметры представленного уравнения (табл. 5) позволяют, в некотором приближении, судить о существенном увеличении размеров группировок в ходе стеклования. Причем, для образцов с повышенным содержанием оксида меди величины E_{η}° имеют

Таблица 5. Параметры вязкого течения расплавов в начале стеклования

Образец	$E_{\eta}^0/R \times 10^{-7}, \text{ }^\circ\text{C}^2$	A	R^2
1	2.05	-12.60	0.998
2	2.00	-11.97	0.999
3	1.95	-12.27	0.996

меньшие значения. Следовательно, вводимый оксид меди препятствует укрупнению группировок и оказывает отрицательное действие на стеклование расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для образцов $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--CuO}$ с отношением $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ равным 0.32 и содержащих от 2.8 до 8.1% оксида меди, определены температуры девитрификации, “холодной” кристаллизации и плавления образцов и величины соответствующих им термических эффектов. Показано, что добавки оксида меди (до 8.1%) снижают указанные параметры. В расплавленном состоянии вязкость образцов колеблется в пределах 0.8–13.8 Па · с. Энергия активации вязкого течения гомогенных расплавов снижается при введении добавок оксида меди. Полученные данные полезны для обоснования параметров выплавки кальциевоалюмооборатных стекол, а также корректировки составов рафинировочных шлаков цветной металлургии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-24093 мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобкова Н.М. Боратные стекла как основа легкоплавких малосвинцовых глазурей, флюсов и припоев. // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2002. № 4. С. 14–17.
2. Пастухов Э.А., Денисов В.М., Бахвалов С.Г. Физико-химические свойства флюсов, используемых для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений // Физическая химия и технология в металлургии. Екатеринбург, 1996. С.176–183.
3. Mohajerani A., Martin V., Boyd D., Zwanziger J.W. On the mechanical properties of lead borate glass // J. Non-Crystalline Solids. 2013. V. 381. P. 29–34.
4. Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н., Гуляков В.С. Физические свойства шлаков системы: $\text{CaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$, содержащей 15% Al_2O_3 и 8% MgO // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 10. С. 769–773.
5. Ким А.С., Акбердин А.А., Султангазиев Р.Б., Киреева Г.М. Оценка эффективности использования высокоосновных борсодержащих шлаков при выплавке экономнолегированных борсодержащих сталей // Металлург. 2018. № 1. С. 40–44.
6. Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Литовских С.Н. Применение борсодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // Цветная металлургия. 2003. № 10. С. 13–17.
7. Денисов В.М., Белоусов Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН. 1999. 498 с.
8. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Structure Sensitive Properties of System $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ Melts // Defect and Diffusion Forum. 2020. V. 400. P. 186–192.
9. Nemilov S.V. Viscosity of borate glass-forming melts: specific features of the BO_4 tetrahedron as a kinetic unit // Glass Physics and Chemistry. 1997. T. 23. № 1. P. 1–26.
10. Оганесян Р.М., Князян Н.Б., Костанян К.А. Стекла и стеклокристаллические материалы на основе алюмоборатов // Химический журн. Армении. 2007. Т. 60. № 4. С. 648–663.
11. Клюев В.П., Певзнер Б.З. Тепловое расширение и температура стеклования кальциевооборатных и кальциевоалюмооборатных стекол // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. Вып. 2. С. 191–204.
12. Маневич В.Е. Субботин К.Ю., Ефремов В.В. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение. М.: Стройматериалы, 2008. 223 с.
13. Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1776–1779.

14. Масленникова Т.Н., Пицц И.В. Керамические пигменты. М.: Стройматериалы, 2009. 223 с.
15. Князян Н.Б. Особенности строения боратных и алюмоборатных стекол // Химический журн. Армении. 2001. Т. 54. № 1–2. С. 36–46.
16. Sreenivasu D., Narsimlu N., Sastry G.S., Chandra Mouli V. EPR study of Cu^{2+} in $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaF}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ glasses // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 1996. V. 7(4). P. 283–284.
17. Ray S.B. Preparation and Characterization of Aluminum Borate // J. of the Amer. Cer. Soc. 1992. V. 75(9). P. 2605–2609.
18. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verien Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH, 1995. 616 p.
19. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
20. Гладких В.Н. Вискозиметрия металлургических расплавов. М.: Металлургия, 1989. 96 с.
21. Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В., Пастухов Э.А. Влияние механоактивации оксидов РЗМ на вязкость боратных расплавов // Расплавы. 2011. № 4. С. 11–16.
22. Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S., Belyaev V., Tyushnyakov S., Bykov A. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper–zinc concentrates // Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2015. V. 124. № 2. P. 88–95.
23. Biswas K., Sontakke A.D., Majumder M., Annapurna K. Nonisothermal crystallization kinetics and microstructure evolution of calcium lanthanum metaborate glass // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. P. 143–151.
24. Морохов П.В., Ананьин В.М., Иванников А.А., Севрюков О.Н., Сучков А.Н. Эффект объемного расслоения расплава и его проявления в вискозиметрии и дифференциальном термическом анализе // Цветные металлы. 2014. № 12. С. 38–44.
25. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П., Рябов В.В. Вязкость расплавов систем $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{NiO}$ (FeO) // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 59. № 7. С. 104–108.
26. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
27. Метевенко В.Н., Кирсанов Е.А. Структурная вязкость и структурная упругость полимерных расплавов // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 720–748.
28. Гулоян Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла. Учебное пособие. Владимир: Транзит-ИКС, 2008. 735 с.