

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS

Вестник Томского государственного
архитектурно-строительного университета.
2024. Т. 26. № 6. С. 122–132.

ISSN 1607-1859 (для печатной версии)
ISSN 2310-0044 (для электронной версии)

Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo
arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta –
Journal of Construction and Architecture.
2024; 26 (6): 122–132.
Print ISSN 1607-1859
Online ISSN 2310-0044

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 549.642

DOI: 10.31675/1607-1859-2024-26-6-122-132

EDN: MEPBWD

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИТАЛЛОВ

Анатолий Васильевич Мананков, Валерий Михайлович Владимиров
*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация. *Актуальность.* Повышение экономической эффективности многих отраслей (энергетической, минерально-сырьевой, металлургической, химической, угольной, строительной, бумажной и т. д.) связывается с новыми материалами с необычным сочетанием физико-механических и химических свойств. Одно их первых мест занимают стеклокристаллические материалы, получающиеся при направленной кристаллизации стекла. Стекла по сравнению с кристаллическими веществами обладают повышенной внутренней энергией (скрытой энергией кристаллизации), поэтому вещество в стеклообразном состоянии метастабильно (термодинамически неустойчиво). Из-за этого обычное стекло при некоторых условиях, а иногда и самопроизвольно начинает кристаллизоваться. Этот процесс традиционно называют «зарухание» или «расстекловывание», а после открытия ситаллов – «ситаллизация». На основе развиваемых представлений о динамическом равновесии потоков энергии и вещества при фазовых переходах в неравновесных открытых системах предлагается термодинамическая модель, учитывающая термическую силу роста кристаллов ситаллов метасиликатного состава.

Результаты. Для ситаллов метасиликатного состава – $M_2M_1[Si_2O_6]$ установлены некоторые из основных зависимостей кинетических параметров от термодинамических свойств. Рост температуры кристаллизации ситаллов происходит по мере увеличения их общей основности ΔZ_{298}^0 на фоне относительного возрастания основности ионов в катионной подрешетке M_2 и особенно в октаэдрической позиции M_1 .

Ключевые слова: стёкла, ситаллы метасиликатного состава, зарождение и рост кристаллов, термодинамические потенциалы, динамическое равновесие, термическая сила роста кристаллов, энергия активации

Для цитирования: Мананков А.В., Владимиров В.М. Термодинамическая модель кристаллизации ситаллов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2024. Т. 26. № 6. С. 122–132. DOI: 10.31675/1607-1859-2024-26-6-122-132. EDN: MEPBWD

ORIGINAL ARTICLE

THERMODYNAMIC MODEL OF GLASS CERAMICS CRYSTALLIZATION

Anatoly V. Manankov, Valery M. Vladimirov

Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

Abstract. The increase in the economic efficiency in many industries (energy, mineral resources, metallurgy, chemical coal, construction) is associated with new materials with unusual combination of physical, mechanical and chemical properties. Glass-ceramic materials obtained by directional glass crystallization rank first among others. Compared to crystalline substances, glass has increased internal energy (latent energy of crystallization). Therefore, the substance in the glassy state is metastable (thermodynamically unstable). Ordinary glass under certain conditions begins to crystallize, sometimes, spontaneously. This process is called drying or devitrification. A thermodynamic model is proposed based on the concept of dynamic equilibrium of energy and matter flows during phase transitions in non-equilibrium open systems. The model considers thermal force of the metasilicate crystal growth. Some of the main dependencies of kinetic parameters on thermodynamic properties are suggested for $M_2M_1[Si_2O_6]$ metasilicate composition. The crystallization temperature growth occurs as the overall basicity ΔZ_{298}^0 increases against relative increase in the basicity of ions in the cationic sublattice M2 and, especially, in the octahedral sublattice M1.

Keywords: glass, glass ceramics, crystal growth, thermodynamic potential, dynamic equilibrium, thermal force, activation energy

For citation: Manankov A.V., Vladimirov V.M. Thermodynamic Model of Glass Ceramics Crystallization. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2024; 26 (6): 122–132. DOI: 10.31675/1607-1859-2024-26-6-122-132. EDN: MEPBWD

Склонность стекол к кристаллизации определяется их химическим составом и внешними параметрами, такими как кинетические особенности температуры и давления. Разработка технологии получения стеклокристаллических материалов на основе силикатных или алюмосиликатных систем является одним из наиболее перспективных направлений современного материаловедения. Основой этого процесса является составление шихты, по минеральному и химическому составу соответствующей пироксеновому модулю [1, 2], плавление исходных материалов до состояния гомогенного расплава и последующая кристаллизация (расплава или стекла), приводящая к формированию особой наномикроструктуры и фазового состава стеклокристаллического материала. Главная общность ситаллов состоит в том, что метод их получения позволяет в широких пределах варьировать их свойства. В зависимости от химического состава стекла, типа катализатора и режима термической обработки получают ситаллы с заранее заданными свойствами. Структура ситаллов характерна тем, что между весьма мелкими нанокристаллами (не более 2–8 мкм) равномерно

распределена стекловидная фаза, количество которой в хорошо закристаллизованных материалах составляет 5–10 % [3–5]. Поэтому одной из важных задач стеклокристаллического материаловедения является определение технологических особенностей синтеза мономинерального стеклокристаллического материала. При изучении и выборе технологических параметров синтеза и разработки стеклокристаллических материалов определяющее значение для их оптимизации имеют термодинамические и кинетические исследования.

В зависимости от исходного минерального сырья для получения ситаллов их можно разделить на *петроситаллы*, получаемые из горных пород (базальтов, диабазов и т. п.), *шлакоситаллы* – из промышленных отходов (шлаков, зол, шламов), *технические ситаллы* – из химического сырья. В связи с появлением в быту СВЧ-печей ситаллы частично вытеснили с рынка фарфоровую посуду, т. к. обладают повышенной диэлектрической проницаемостью и могут легко нагреваться.

Химические формулы минералов, образующихся в неравновесных условиях кристаллизации ситаллов на основе твердых растворов метасиликатного состава, больше всего соответствуют группе пироксенов – $M_2M_1[Si_2O_6]$ моноклинной сингонии. Здесь M_2 – ионы кальция в восьмерной координации с атомами кислорода, изоморфно замещаемые щелочными ионами Na^{1+} , иногда Li^{1+} ; M_1 – совокупность ионов Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , изредка Ti^{4+} в октаэдрических позициях. Анионы $[SiO_4]^{4-}$, редко $[AlO_4]^{5-}$, $[TiO_4]^{4-}$ слагают одинарные цепочки кремнекислородных тетраэдров, обуславливающие моноклинную сингонию и способствующие получению кристаллов нанодендритной или микронитевидной формы [6]. Обычно получают сложные метасиликаты из 7–8 изоморфов, обладающих широкими границами взаимной растворимости по типу твердых растворов, чем существенно отличаются от природных твердых растворов [Там же]. Малый средний размер кристаллов (< 10 мкм) способствует получению материалов с повышенными механическими свойствами, а игольчатый и дендритный габитус кристаллитов позволяет использовать их в качестве армирующего структуру наполнителя ряда материалов с малой хрупкостью и необычно высокой прочностью.

Разработанные нами материалы класса СИКАМ метасиликатного и алюмосиликатного составов на основе недефицитного нерудного сырья месторождений и многотоннажных промышленных отходов имеют однородную стеклокристаллическую структуру и обладают уникальным комплексом физико-механических и химических свойств, а также электроизоляционными и декоративными свойствами, что позволяет использовать их в качестве инновационных многофункциональных материалов [7]. В основе технологических разработок лежит созданная нами теория субсолидусной ликвации с образованием когерентных структур в переохлажденных силикатных и алюмосиликатных системах [8], послужившая научной базой для открытия нового класса материалов – сикамов (товарный знак № 92355). Новизна материалов подтверждена более чем 35 патентами и созданием ресурсосберегающих технологических линий опытно-заводского и промышленного масштаба.

Отличие этих материалов от традиционных возникает на стадии подбора их химического и минерального состава с учетом пределов изоморфизма и относи-

тельной устойчивости полиморфных модификаций в изучаемых системах, а также в количественных и качественных особенностях кристаллических структур, контролируемых и управляемых составом и технологическими параметрами.

Процессы, происходящие при получении ситаллов и сикамов, являются неравновесными, однако в ходе зародышеобразования и роста кристаллов система является «мозаично-равновесной» [9], и к ней могут быть применены уравнения термодинамики. Равновесное состояние может быть охарактеризовано двумя параметрами: энтропией и термодинамическим потенциалом. При этом функция энтропии стремится к максимуму, а термодинамический потенциал – к минимуму.

Исходя из положения, что в силикатной системе есть внутренние элементы, представляющие собой кристаллическую структуру, и внешние – расположенные на её границах, образующие метастабильные фазы, А.В. Маликовым вводится понятие топологических микроструктур, на основе которых автор сделал попытку при помощи теории графов описать явление существования нескольких вещественных уровней кристаллического вещества в природных минералах [10]. Такой подход позволяет выделить четыре типа механизмов преобразования топологической микроструктуры, описывающих габитусы кристаллов и их агрегации в генетической минералогии [11]. Однако этот подход не отражает физики процессов, происходящих при их формировании при тепловых и механических воздействиях.

Нами предлагается в термодинамическом подходе ввести новые понятия для движущей силы процессов образования зародышей и роста кристаллов минеральных фаз. В настоящее время характеристикой движущих сил физико-химических систем в ходе фазовых переходов являются термодинамические потенциалы, которые дают направление их протекания. Движущей же силой процесса являются энергии активации зародышеобразования и кристаллизации. Энергия активации зародышеобразования отражает внутренние связи топологической структуры кристалла. Внешние связи зародышей со средой отражаются другим понятием – термической силой кристаллизации. Соотношение этих двух величин позволяет регулировать структурный микро- и мезоуровень в системе «стекло – кристалл».

Целью работы является экспериментальное изучение процессов фазовых превращений и разработка динамической модели кристаллизации в системе метасиликатов для получения материалов сикамов с заданной структурой и свойствами путем учета потоков энергии и массы вещества.

Процесс фазовых переходов в общем виде определяется противодействием термодинамических потенциалов и рассеяния энергии за счёт энтропийного фактора. Между этими тенденциями могут существовать взаимозависимости, для оценки которых нами введено понятие «термическая движущая сила кристаллизации», которую можно определить из уравнений термодинамического равновесия.

Движущая сила в системе «стекло – кристалл» зависит от энтропийного фактора S : чем больше S , тем меньше воздействие термодинамического потенциала за счет рассеяния энергии. В целом действие потенциала в ходе фазовых переходов должно иметь вероятностный характер за счет изоморфных превра-

щений на границе зародышей и кристаллитов. Поэтому движущая сила во время кристаллизации может определяться из отношения существующей величины энтропии S к ее начальному значению S_0 .

Модель термодинамического равновесия между стеклообразной и кристаллической фазами

Для системы «стекло – кристалл», исходя из термодинамических условий равновесия, можно записать уравнение функции энтальпии H для изобарных условий:

$$dH = S_k \cdot dT + F \cdot dL, \quad (1)$$

где S_k – энтропия кристаллической фазы; T – температура; F – термическая движущая сила кристаллизации; L – линейный размер прироста кристаллов.

Функция энтальпии в однофазной системе для изобарных условий записывается в виде [12]:

$$H = T \cdot S, \quad (2)$$

где S – функция энтропии.

Условие термодинамического равновесия выражается в равенстве нулю дифференциала функции энтальпии, формула (1) [9]. В неравновесных условиях может существовать динамическое равновесие; оно выражается в равенстве потоков энергии и массы при фазовом превращении. При этом характеристикой динамики системы на границе «стекло – кристалл» может быть отношение порядка к беспорядку $H_{кр}/S$. Если в системе происходит рост энтропии, то это уменьшает ее движущую силу. Согласно принципу Ле-Шателье, в системе «стекло – кристалл» возникает движущая сила за счет поглощения тепла, противодействующая внешнему потоку энергии. При этом достижение равновесия наблюдается при росте объема отдельных кристаллов и суммарного объема кристаллической фазы. Механизм реализации данного процесса происходит на границах кристаллов и потому может считаться локальным.

Локальное динамическое равновесие в «мозаично-равновесной» системе может быть записано в форме

$$H_{кр}/S = LF/S_0, \quad (3)$$

где S_0 – энтропия начала кристаллизации стекла.

Левая часть в формуле (3) выражает внешнюю динамическую силу, правая часть – противодействующую ей внутреннюю – роста кристаллов.

Действительно, функция $H_{кр}$ удовлетворяет термодинамическим уравнениям (1), (2) с учётом относительного вклада энтропии в процесс кристаллизации:

$$\left(\frac{\partial H_{кр}}{\partial l} \right)_s = FS/S_0; \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial H_{кр}}{\partial S} \right)_L = LF/S_0 = H/S = T. \quad (5)$$

Поэтому термическую движущую силу кристаллизации можно вычислить непосредственно из формулы (3), но для её практического применения заметим, что в известной формуле зависимости теплоемкости C_p от температуры [13]:

$$C_p = a + bT^{-3} + cT^{-2} \cdot 10^5. \quad (6)$$

В интервале кристаллизации стекол можно ограничиться линейным коэффициентом. Обозначим его A , тогда изменение функции энтальпии ΔH и энтропии ΔS равно:

$$\Delta H = A(T - T_0)^2/2; \quad (7)$$

$$\Delta S = A(T - T_0). \quad (8)$$

При этом $S_0 = A \cdot T_0$, где T_0 – температура начала кристаллизации стекла.

Подставляя формулы (7), (8) в формулу (3), получаем выражение для термической силы кристаллизации:

$$F = S_0(T - T_0)/2L. \quad (9)$$

Формула (9) фактически показывает, что при достижении локального равновесия в «мозаично-равновесной» системе на начальной стадии кристаллизации относительная величина термической силы уменьшается за счет роста S_0 при разупорядочении. Для восстановления динамического равновесия должен происходить рост кристаллов и объема кристаллической фазы при данной величине ΔT .

Методика изучения процессов кристаллизации метасиликатных стекол

Для вычисления F проведены эксперименты по кристаллизации стекол. Химический состав стёкол представлен в табл. 1. Объектами исследования были стекла, полученные на основе суглинков Марковского, Кедровского, Моряковского месторождений Томской области с добавками известняков Каменского месторождения из расчета проектирования метаалюмосиликатных составов.

Таблица 1

Химический состав синтезированных стёкол, масс. %

Table 1

Chemical composition of synthesized glasses, wt. %

Оксиды	Суглинки месторождений		
	Марковского	Кедровского	Моряковского
SiO ₂	53,22	54,59	55,78
TiO ₂	1,27	0,68	0,20
Al ₂ O ₃	11,26	10,74	5,98
Fe ₂ O ₃	2,45	4,07	2,01
FeO	1,30	1,03	0,80
MgO	1,33	1,21	0,77
CaO	20,05	18,63	26,56
MnO	0,11	0,13	0,12
Na ₂ O	10,00	7,52	6,44
K ₂ O	2,08	1,30	0,99
P ₂ O ₅	0,17	0,19	0,35
Σ	100,0	100,0	100,0

Температура плавления стёкол выбиралась исходя из диаграммы состояния системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$. По данным образования и растекания капель на подложке, а также по данным дериватографического анализа определены температуры начала плавления исходных составов, которые составляли 1000–1100 °С. Температура гомогенизации находилась в интервале 1340–1370 °С. Варку стёкол производили в корундовых стаканах в силитовых печах со скоростью нагрева 2,5°/мин и выдержкой для гомогенизации расплава в течение 1–1,5 ч.

Из стёкол приготовлены образцы в форме кубиков размерами 15×15×15 мм. Все стекла с учетом результатов ДТА нагревались в муфельной печи в диапазоне 800–900 °С с интервалом 20 градусов, время изотермической выдержки составляло 40 мин. Размеры кристаллов определялись при помощи микроскопа МБС-2 после полировки поверхности образцов алмазными пастами. Средний размер кристалла l вычисляли по 15 замерам методом секущих [14].

Экспериментальные значения l представлены в табл. 3. Значения теплоёмкости C_p для изученных составов взяты из работы [5]. По этим данным и температурам начала кристаллизации рассчитаны значения S_0 (табл. 2).

Таблица 2

Исходные данные для термодинамических расчётов

Table 2

Initial data for thermodynamic calculations

№ состава	C_p , Дж/г·К (800 °С)	C_p , Дж/г·К (расплав)	$A \cdot 10^{-4}$	T_0 , К	S_0 , Дж/г·К
1	1,1792	1,2903	2,22	1073	0,2382
2	1,1787	1,2069	0,56	1133	0,0634
3	1,1724	1,2898	2,35	1163	0,2733

Длина прироста кристаллической фазы определяется произведением линейной плотности кристаллов n и средней длины l :

$$L = n \cdot l. \quad (10)$$

На основе величин S_0 (табл. 2), $(T - T_0)$ (табл. 3), L (10) по формуле (9) произведён расчёт термической силы вблизи температуры начала роста кристаллов. Данные представлены в табл. 3, из которых следует, что чем меньше размер образующихся кристаллов, тем больше термическая сила при одинаковой степени переохлаждения. Это вытекает из обратно пропорциональной зависимости F и L в формуле (9).

Однако при подъёме температуры она может уменьшаться (состав 1), увеличиваться (состав 3) или иметь экстремум (состав 2). Это связано с различием минимального состава и существованием метастабильных состояний зародышей в процессе кристаллизации.

Еще более интересным является вопрос сравнения энтальпии ΔH и работы термической силы при росте кристаллической фазы. Значения данных величин для исследуемых температурных интервалов представлены в табл. 4.

Таблица 3

Зависимость термической силы кристаллизации метасиликатных составов от температуры и размера кристаллов l , их количества n на 1 мм

Table 3

Dependence of thermal crystallization force of metasilicate compositions on temperature and crystal size l , number n per 1 mm

№ состава	n	$l \cdot 10^{-3}$ м	$(T - T_0)$, °C	$F \cdot 10^3$, Н
1	12	0,04	20	4,96
1	12	0,10	40	7,73
1	12	0,20	60	6,21
2	13	0,32	20	0,59
2	13	0,60	40	0,32
2	13	0,70	60	0,42
3	11	0,10	20	4,96
3	11	0,15	40	6,62
3	11	0,20	60	7,45

Таблица 4

Сравнительные значения энтальпии ΔH и работы внутренних сил $F \cdot L$ при кристаллизации стёкол

Table 4

Enthalpy ΔH and internal force $F \cdot L$ during glass crystallization

Состав	ΔH , Дж/г	$F \cdot L$, Дж/г	$\Delta H / F \cdot L$	T , °C
1	44,4	4,64	9,57	820
1	177,6	9,28	19,1	840
1	399,6	13,92	28,7	860
2	11,2	0,634	17,77	860
2	44,8	1,268	35,33	880
2	100,8	1,902	52,99	900
3	47,0	5,460	8,60	890
3	188,0	10,920	17,22	910
3	423,0	16,380	25,82	950

Анализ данных табл. 4 показывает, что с повышением температуры уменьшается относительная величина работы термических сил. Это обусловлено тем, что при увеличении температуры уменьшается вязкость системы и облегчены процессы её структурной перестройки, что способствует повышению скорости роста кристаллов за счёт меньшей энергии упорядочения ансамблей частиц вблизи поверхности растущих кристаллов.

В расплаве могут формироваться сиботаксические *C*-ансамбли, которые в метастабильном состоянии могут существовать в стеклах. *C*-ансамбли в метасиликатных расплавах можно рассматривать как совокупность виртуальных частиц с катионами модификаторов и анионными группами стеклообразователей, формирующих химические соединения. Поскольку расплавы этого класса представляют собой конкретную метасиликатную неравновесную систему, то в ней происходят процессы объединения и разложения молекулярных частиц или мицелл, химическая интеграция и химическая структурная дифференциация, определяющие особенности процессов субсолидусной ликвации и последующей кристаллизации. Изменение объёмов ликвационных областей уменьшает градиент dT/dV и способность переохлаждённых расплавов к зародышеобразованию.

Хотя наибольшей поляризующей способностью обладают ионы Zr^{4+} и Ti^{4+} , область ликвации вблизи которых в 1,5 раза больше, чем у Mg^{2+} , и в 2 раза больше, чем у Ca^{2+} , именно данные ионы могут быть источниками зародышеобразования, благодаря химическим реакциям в сиботаксических группах, которые и выражают локальное динамическое равновесие в метасиликатной системе.

Анализ сводной диаграммы изученных кинетических серий по кристаллизации стекол на основе различного минерального сырья показал, что на термическую силу существенно влияют не только малые вариации химического состава, но и минеральный состав шихты и генетическая история минеральных компонентов. Стекла на основе кальциевых силикатов имеют более высокие скорости кристаллизации, а стекла диопсидового состава – более высокие скорости зародышеобразования. Для изученных стекол с повышением температуры до достижения динамического равновесия между фазами, формула (9), работа сил кристаллизации уменьшается, что соответствует большой скорости кристаллизации при незначительном увеличении скорости зародышеобразования.

В работе И. Пригожина в рамках теории диссипативных структур рассматривается динамическое равновесие в открытых системах и выдвинут принцип максимума роста энтропии [15]. Позднее синергетический подход расширил это понятие и нашел область, отвечающую равновесию в форме аттрактора [16]. Но в рамках математических моделей существуют системы со странными аттракторами, которые в течение длительного времени не могут прийти к равновесию. Это связано с тем, что наряду с диссипативными структурами в таких системах могут существовать энергетические потоки, разупорядочивающие и упорядочивающие движения подсистем, не учитываемые моделями. Поэтому для более полного описания процесса достижения равновесия нужно рассматривать движение потоков как результирующее действие порядка и беспорядка, что и представлено в данной работе.

Введенное нами понятие термической силы может быть применено для характеристики получения стеклокристаллических материалов и как физическая величина, отражающая движущую силу процессов, происходящих на границе зерен при получении ситаллов методом спекания.

Таким образом, на основе понятия динамического равновесия сделана оценка термической движущей силы роста кристаллов и вычислена работа на стадиях кристаллизации метасиликатных систем. Показано, что с повышением

температуры относительная величина работы кристаллизации уменьшается, что способствует повышению скорости роста зародышей и отдельных кристаллов в результате упорядочения сиботаксических ансамблей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Manankov A.V., Gasanova E.R., Kharitonova N.V. Crystal-Chemical Principles Underlying Monomineralic Composition Calculation for Glass–Ceramic // *Inorganic Materials*. 2018. V. 54. № 9. P. 931–939. URL: <https://doi.org/10.1134/S0020168518090078>
2. Патент № 2687014 Российская Федерация, МПК C03B 1/00 (2006.01). Способ приготовления метасиликатной ситалловой шихты : № 2018116526 : заявл. 03.05.2018 : опубл. 06.05.2019 / Мананков А.В., Гасанова Э.Р., Харитонов Н.В. Бюл. № 13. 10 с.
3. McMillan P.W. Glass-Ceramics. New York : Academic Press, 1964. 248 с.
4. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. 2 изд. Москва, 1979. 360 с.
5. Мананков А.В., Яковлев В.М., Владимиров В.М., Бабанский И. Д. Экспериментальное исследование условий кристаллизации петруггических расплавов и стекол. Томск : Изд-во ТГУ, 1976. 202 с.
6. Мананков А.В., Владимиров В.М., Страхов Б.С. Механизм структурной организации и модель неравновесной кристаллизации стекол (обзор) // *Стекло и керамика*. 2015. № 1. С. 3–9. DOI: 10.1007/s10717-015-9710-x. EDN: WQDKCV
7. Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы на основе промышленных отходов и недефицитного природного сырья. Томск : Изд-во ТГУ, 2002. 168 с.
8. Мананков А.В., Шапаров В.Н. Кинетика фазовых переходов в базитовых расплавах и магмах. Новосибирск : Наука СО АН СССР, 1985. 176 с.
9. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов. Москва : Наука АН СССР, 1957. 184 с.
10. Malikov A.V. Structural theory of space-time and intrapoint symmetry // *Computers & Mathematics with Applications*. 1989. V. 17. № 1–3. P. 279–299. URL: [https://doi.org/10.1016/0898-1221\(89\)90163-6](https://doi.org/10.1016/0898-1221(89)90163-6)
11. Маликов А.В. Структурная теория пространства-времени и ее приложения в минералогии и кристаллографии // Математические модели в расшифровке генезиса минералов : сборник научных статей. Москва : ИМГРЭ, 1989. С. 4–41.
12. Базаров И.П. Термодинамика. Москва : Наука, 1961. 290 с.
13. Наумов Г.Б., Рыженко И.А., Ходаковский В.А. Справочник термодинамических величин. Москва : Атомиздат, 1975. 240 с.
14. Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация. Москва : Гостехиздат, 1954. 411 с.
15. Пригожин И. От возникающего к существующему. Москва : Наука, 1985. 327 с.
16. Хакен Г. Синергетика. Москва : Мир, 1985. 449 с.

REFERENCES

1. Manankov A.V., Gasanova E.R., Kharitonova N.V. Crystal-Chemical Principles Underlying Monomineralic Composition Calculation for Glass–Ceramics. *Inorganic Materials*. 2018; 54 (9): 931–939.
2. Manankov A.V., Gasanova E.R., Kharitonova N.V. Preparation Method for Metasilicate Glass Ceramic Mixture. Patent Rus. Fed. N 06.05. 2019. (In Russian)
3. McMillan P.W. Glass-Ceramics. New York: Academic Press, 1964. 248 p.
4. Pavlushkin N.M. Fundamentals of Sitall Technology. 2nd ed., Moscow, 1979. 360 p. (In Russian)
5. Manankov A.V., Yakovlev V.M., Vladimirov V.M., Babansky I.D. Crystallization Conditions of Petrurgical Melts and Glasses. Tomsk: TSU, 1976. 202 p. (In Russian)
6. Manankov A.V., Vladimirov V.M., Strakhov B.S. Mechanism of Structural Organization and Model of Non-Equilibrium Crystallization of Glasses. A Review. *Glass and Ceramics*. 2015; (21): 3–9. DOI: 10.1007/s10717-015-9710-x. EDN: WQDKCV
7. Manankov A.V., Goryukhin E.A., Loktyushin A.A. Wollastonite, Pyroxene and Other Materials from Industrial Waste and Abundant Natural Raw Materials. Tomsk: TSU, 2002. 168 p. (In Russian)

8. *Manankov A.V., Sharapov V.N.* Kinetics of Phase Transitions in Basic Melts and Magmas. Novosibirsk: Nauka, 1985. 176 p. (In Russian)
9. *Korzhinsky D.S.* Physicochemical Foundations of Mineral Paragenesis Analysis. Moscow, 1957. 184 p. (In Russian)
10. *Malikov A.V.* Structural Theory of Space-Time and Intrapoint Symmetry. *Computers & Mathematics with Applications*. 1989. V. 17. No. 1–3. Pp. 279–299. [https://doi.org/10.1016/0898-1221\(89\)90163-6](https://doi.org/10.1016/0898-1221(89)90163-6) (In Russian)
11. *Malikov A.V.* Space-Time Structural Theory and its Application in Mineralogy and Crystallography. In: *Mathematical Models in Mineral Genesis Decoding*. Moscow, 1989. Pp. 4–41. (In Russian)
12. *Bazarov I.P.* Thermodynamics. Moscow: Nauka, 1961. 290 p. (In Russian)
13. *Naumov G.B., Ryzhenko I.A., Khodakovskiy V.A.* Handbook of Thermodynamic Quantities. Moscow: Atomizdat, 1975. 240 p. (In Russian)
14. *Kuznetsov V.D.* Crystals and Crystallization. Moscow: Gostekhizdat, 1954. 411 p. (In Russian)
15. *Prigozhin I.* From Emerging to Existing. Moscow: Nauka, 1985. 327 p. (In Russian)
16. *Haken H.* Synergetics. Moscow: Mir, 1985. 449 p. (Russian translation)

Сведения об авторах

Мананков Анатолий Васильевич, докт. геол.-мин. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, mav.39@mail.ru

Владимиров Валерий Михайлович, канд. хим. наук, доцент, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, glovani.v@mail.ru

Authors Details

Anatoly V. Manankov, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, mav.39@mail.ru

Valery M. Vladimirov, PhD, A/Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, glovani.v@mail.ru

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Authors contributions

The authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 14.11.2024
Одобрена после рецензирования 26.11.2024
Принята к публикации 02.12.2024

Submitted for publication 14.11.2024
Approved after review 26.11.2024
Accepted for publication 02.12.2024