

УДК 549.642 +673.004.8+553.61

*А.В. МАНАНКОВ, Э.Р. ГАСАНОВА,*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ИХ СОСТАВА**

Изучены тепло- и температуропроводность, вязкость, коэффициенты термического расширения, интервалы температур кристаллизации метасиликатных ситаллов класса сикамов в системе  $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Выявлены необходимые термодинамические и кинетические зависимости, которые являются основными для отработки температурно-временных технологических параметров производства стеклокристаллических материалов ситаллов класса сикамов. На основе промышленных отходов и местного природного сырья разработано 19 составов ситаллов класса сикамов, которые прошли опытно-заводские испытания.

**Ключевые слова:** метасиликаты; стеклокристаллические материалы класса сикамов; вязкость; тепло- и температуропроводность; коэффициенты термического расширения; зародышеобразование; кристаллизация.

**Для цитирования:** Мананков А.В., Гасанова Э.Р. Исследование зависимости физико-химических и теплофизических свойств стеклокристаллических материалов от их состава // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 1. С. 175–186.

*A.V. MANANKOV, E.R. GASANOVA,*

*Tomsk State University of Architecture and Building*

## **PHYSICOCHEMICAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF GLASS-CERAMIC MATERIALS DEPENDING ON THEIR COMPOSITION**

The paper deals with rock glass-ceramic materials in  $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system and studies their thermal and thermal diffusivity, viscosity, thermal expansion coefficients, crystallization temperature range. The suggested thermodynamic and kinetic dependences are used in trying out the temperature-time parameters of glass-ceramic material production. Industrial and local natural waste are used to design 19 glass-ceramic compositions which underwent semicommercial testing.

**Keywords:** metasilicates; glass-ceramic materials; viscosity; thermal and thermal diffusivity; thermal expansion coefficient; nucleation; crystallization.

**For citation:** Manankov A.V., Gasanova E.R. Issledovanie zavisimosti fiziko-khimicheskikh i teplofizicheskikh svoistv steklokristallicheskih materialov ot ikh sostava [Physicochemical and thermophysical properties of glass-ceramic materials depending on their composition]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2018. V. 20. No. 1. Pp. 175–186. (rus)

### Введение

Силикатные материалы с нетрадиционным сочетанием свойств появились в середине XX в. на новом витке развития аналитических методов [1–7] и теории стеклообразного состояния [8–11], обеспечив начав развитие ракетной техники. Дальнейшая история показала, что они занимают все более важное место в материаловедении, особенно на фоне развития новой техники и возрастающих требований экономики [12–16]. Так синтетический волластонит уже используется в более чем 30 композиционных материалах (кабельная резина для космоса, бумага, асфальт, линолеум, многофункциональная керамика и т. п.) [17, 18]. Значительно возросло использование синтетических силикатов, которые находят применение как в производстве бытовой, так и аэрокосмической техники [19].

Для производства ситаллов класса сикамов (СКС) возникают широкие перспективы у нетрадиционного сырья, включая промышленные отходы. Их использование не только отвечает современным требованиям материаловедения и рационального использования ресурсов, но и решает ряд экологических проблем за счет снижения прессинга на окружающую природную среду.

### Составы СКС и аналитические методы изучения

Наиболее ответственным, фундаментальным элементом технологии получения синтетических каменных материалов с заданными свойствами является выбор оптимального исходного химического, минерального состава и режимов термообработки. В системе  $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  нами получены волластонитовые и пироксеновые синтетические материалы нового класса сикамов (свидетельство № 92355) [20]. Исходное сырье представлено многотоннажными отходами ряда промышленных предприятий Сибири, включая шлак завода «Электроцентролит» (г. Томск), и суглинками шести месторождений Томской области (Зоркальцевского, Наумовского, Новорождественского, Рыбаловского, Турунтаевского и Мирного). При помощи корректирующих компонентов (известняк Каменского месторождения, кварцевый песок Кудровского месторождения) шихта на основе указанного сырья приводилась к одинаковому (по главным компонентам) химическому составу (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав исследуемых образцов

№ образца	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO
1-W	55,08	0,08	4,83	2,94	0,15	0,37	29,67	6,27	0,09	0,52	
2-W	57,44	0,18	2,39	4,28	0,13	0,78	27,15	6,69	0,39	0,56	
3-Py	53,54	0,14	4,37	3,58	0,13	12,08	17,92	6,85	1,11	0,28	
4-W	55,78	0,2	5,89	2,81	0,12	0,77	26,56	6,44	0,99	0,35	
5-Py	53,33	0,67	11,02	5,09	0,13	6,46	13,91	7,55	1,61	0,23	
6-Py	51,35	0,69	10,8	7,21	0,14	8,6	13,51	5,76	1,69	0,19	
7-W	50,64	0,02	0,34	0,03	0,15	0,41	46,77	0,95	0,03	0,66	
8-Py	50,48	0,74	11,78	1,74	0,38	8,17	12,05	7,58	1,82		5,26

Окончание табл. 1

№ образца	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO
9-Пу	51,71	0,74	11,31	2,41	0,35	8,91	12,23	7,61	1,73		3
10-Пу	50,53	0,7	10,01	2,58	0,31	8,77	14,99	7,57	1,65		2,89
11-Пу	53,48	0,61	9,1	3,13	0,23	8,21	11,97	10,15	1,66		1,46
12-Пу	50,28	0,73	11,22	2,01	0,31	8,03	14,11	8,45	1,79		3,07
13-Пу	50,47	0,7	10,26	2,5	0,23	9,99	14,01	8,17	1,68		1,99
14-W	49,56	0,73	13,47	3,17	0,08	2,13	19,3	7,53	1,72		2,34
15-W	50,31	0,73	12,22	1,71	0,08	1,32	20,71	8,14	1,7		3,05
16-W	50,13	0,73	12,71	2,07	0,09	1,72	19,27	8,12	1,83		3,33
17-W	52,66	0,69	11,16	2,56	0,08	1,41	19,15	9,24	1,6		1,54
18-W	48,88	0,69	11,84	2,25	0,08	1,72	22,77	7,52	1,73		2,52
19-W	51,64	0,77	11,82	2,61	0,24	1,73	19,02	7,84	1,81		2,52

Основные фазовые превращения и ситаллизация при получении данных материалов осуществляются, как правило, при направленной кристаллизации стекол или расплавов [21, 22]. Поэтому представляет интерес изучение физико-химических и теплофизических свойств метасиликатных систем в широком температурном интервале. Методами дилатометрии, вискозиметрии, дифференциально-термического анализа нами изучены тепло- и температуропроводность, вязкость, коэффициенты термического расширения для первых шести образцов, приведенных в табл. 1, интервалы температур кристаллизации. Анализ этих данных позволил выявить существенные термодинамические и кинетические зависимости, необходимые для оптимизации основных температурно-временных технологических параметров производства стеклокристаллических материалов.

### Реология и теплофизические свойства СКС

Вязкость, кристаллизационная способность и другие технологические свойства метасиликатных расплавов определяются их структурой, которая оценивается, в свою очередь, химическим составом стекол. Для характеристики состава силикатных расплавов используют различные выражения коэффициентов кислотности – основности. В табл. 2 приведены различные коэффициенты, вычисленные исходя из химического состава исследованных образцов согласно [23]. Коэффициенты кислотности  $K_k$  изученных расплавов находятся в пределах 1,5–1,8. Это говорит о том, что данные композиции наиболее пригодны в петруггии. Вязкость их расплавов в интервале температур 1450–1300 °С составляет 40–50 пуаз. Л.Н. Шелудяковым предложен коэффициент структуры анионов (КСА), который колеблется от 2,60 до 2,95 (табл. 2). Стекла с КСА 2,5 наиболее склонны к кристаллизации. Пироксеновый модуль, предложенный Б.Х. Ханом [24], характеризует степень соответствия пироксеновому составу. При  $M_{пу} = 3$  получается мономинеральный пи-

роксеновый материал. В петрургии используют расплавы, имеющие значение  $M_{py} = 2,80-3,22$  (табл. 2). Кристаллизационная способность метасиликатных расплавов при повышении значений  $M_{py}$  в указанном интервале должна возрастать. Нами применен также метод бесструктурного термодинамического расчета показателей основности ( $\Delta Z_{от}$ ) А.А. Маракушева [25], при котором  $\Delta Z_{от}$  определяется как алгебраическая сумма приращений свободных энергий всех ионов, участвующих в системе (табл. 2).

Таблица 2

## Коэффициенты кислотности – основности

№ образца	$K_k$	$K_{MC}$	$M_k$	$M_{py}$	$K_{CA}$	$M_k$	$\Delta Z_{298}$	$\Delta Z_{600}$	$\Delta Z_{1200}$	$E_1$ , ккал/моль	$E_2$ , ккал/моль
1-W	1,53	0,71	1,29	2,75	2,71	1,05	2,405	2,278	3,669	26,31	118,95
2-W	1,53	0,67	1,43	2,69	2,71	1,15	2,164	2,062	3,465	3,6	38,9
3-Py	1,65	0,96	1,36	2,7	2,65	1,06	2,077	2,016	3,407	4,14	76,25
4-W	1,4	0,84	1,1	2,69	2,86	0,9	2,696	2,641	4,162	14,3	37,18
5-Py	1,7	0,65	1,3	2,66	2,63	0,93	2,215	1,051	3,446	3,61	6,26
6-Py	2,05	0,7	1,19	2,71	2,72	0,96	2,268	2,032	3,171	6,4	6,25
7-W		1,02	0,97	3,03	3,02	0,95	3,208	3,247	4,103		
8-Py	1,5	0,93	1,09	2,83	2,68	0,82	2,199	1,845	2,833	2,18	310,9
9-Py	1,54	0,9	1,13	2,83	2,67	0,85	2,482	2,345	3,819	3,27	275,14
10-Py	1,39	0,96	1,06	2,93	2,74	0,82	2,655	2,577	4,1	3,85	267,6
11-Py	1,69	0,9	1,15	2,82	2,68	0,88	2,417	2,414	3,145	2,49	232,7
12-Py	1,45	0,96	1,05	2,92	2,7	0,72	2,648	2,569	4,188	3,65	270,43
13-Py	1,37	0,98	1,03	2,88	2,75	0,8	2,707	2,639	4,246	3,01	213,58
14-W	1,65	0,87	1,22	2,77	2,63	0,83	2,49	2,336	3,817		
15-W	1,6	0,87	1,24	2,77	2,63	0,86	3,088	2,45	4,042		
16-W	1,62	0,89	1,19	2,8	2,63	0,83	2,517	2,405	3,982		
17-W	1,69	0,87	1,27	2,75	2,61	0,88	2,409	2,374	4,08		
18-W	1,47	0,94	1,1	2,89	2,69	0,8	2,707	2,616	4,199		
19-W	1,71	0,84	1,29	2,72	2,61	0,89	2,373	2,245	3,751		

Взаимосвязь между химическим составом, структурой и вязкостью силикатных расплавов имеет практический интерес. Вязкость стекол определяли на вискозиметре конструкции ОРГРЭС [26] в графитовых тиглях в интервале температур 1200–1700 °С. Логарифмические кривые вязкости для образцов 1–6 показаны на рис. 1. В интервале гомогенности расплавов (выше температуры кристаллизации) данные зависимости носят линейный характер, что

позволяет использовать значения тангенсов углов наклона прямых по уравнению Френкеля – Андраде:

$$\text{Lg}\eta = \frac{\text{lg}A - E_{\eta}}{4,515T},$$

вычислить энергии активации вязкого течения ( $E_1$ ), которые приведены в табл. 2. С понижением температуры ниже предела гомогенности начинается стадия кристаллизации. Энергия активации этого процесса увеличивается ( $E_2$  в табл. 2). Основное различие по составу между волластонитовыми и пироксеновыми образцами – по содержанию окислов Са и Mg. За счет тривиальной полимерной цепочечной структуры при достаточно высоком содержании MgO и метастабильной субликвидусной ликвации в пироксеновых системах [16, 18, 26] температура кристаллизации этих СКС заметно ниже, чем у волластонитовых СКС.

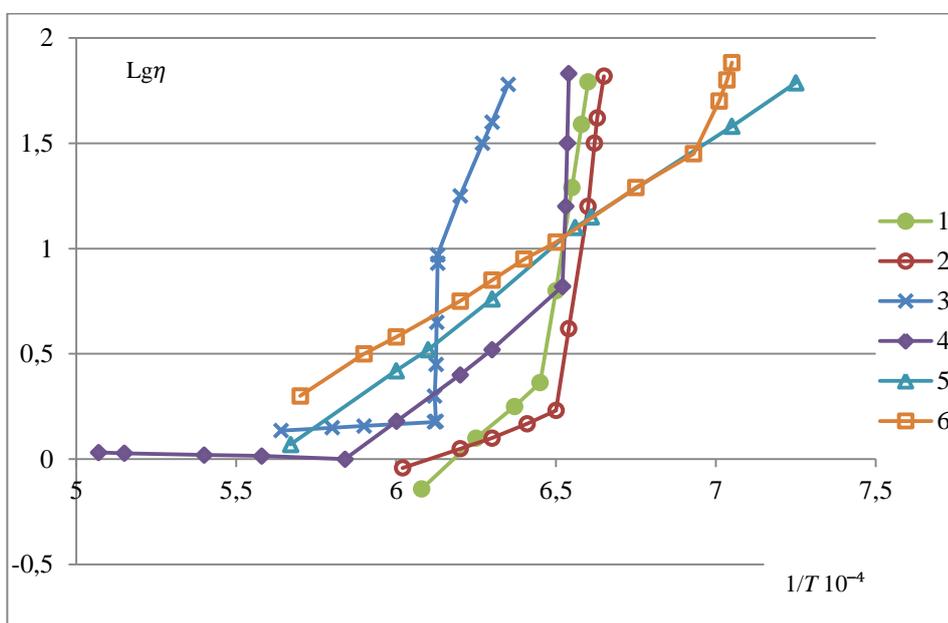


Рис. 1. Логарифмические кривые вязкости

Температуропроводность образцов исследована при помощи безблочного метода ДТА [27] в интервале температур 100–1000 °С. Из рис. 2 видно, что температуропроводность образцов 1–5 растет с увеличением температуры в 3–4 раза. При 100 °С температуропроводность образцов составляет (0,15–0,30)10<sup>-6</sup> м<sup>2</sup>/с, что соответствует литературным данным для стекол [28].

Коэффициенты термического расширения стекол определяли по дилатограммам (рис. 3 и 4, табл. 3), полученным на кварцевом дилатометре по методике ГИС [29]. На основе проведенных измерений были рассчитаны коэффициенты теплопроводности [30]. Установлено, что с повышением температуры коэффициенты температуро- и теплопроводности (табл. 3) возрастают, причем скорость роста этих коэффициентов увеличивается с началом размяг-

чения стекловидной фазы. Повышение теплопроводности идет, главным образом, за счет увеличения энергии тепловых колебаний.

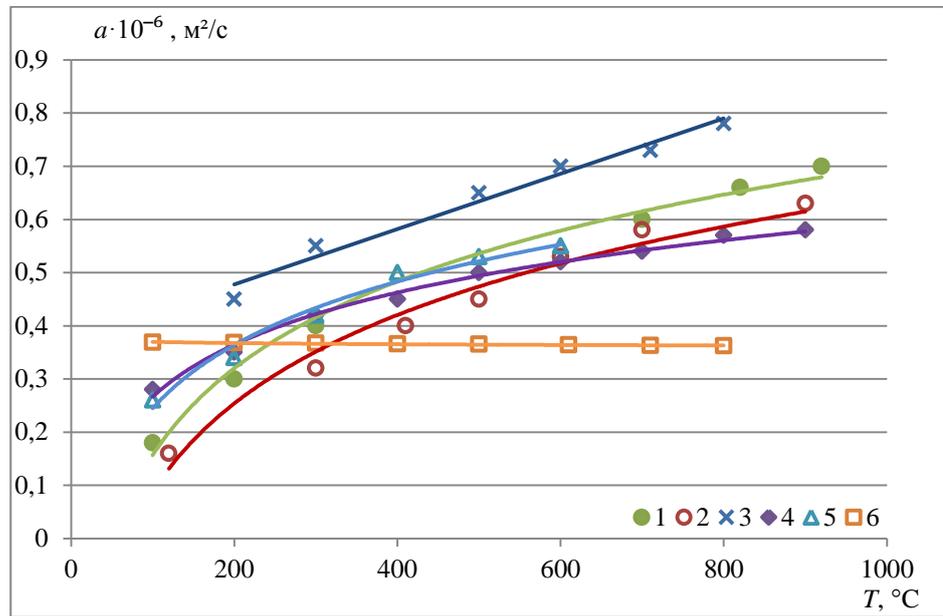


Рис. 2. Температуропроводность волластонитовых стекол

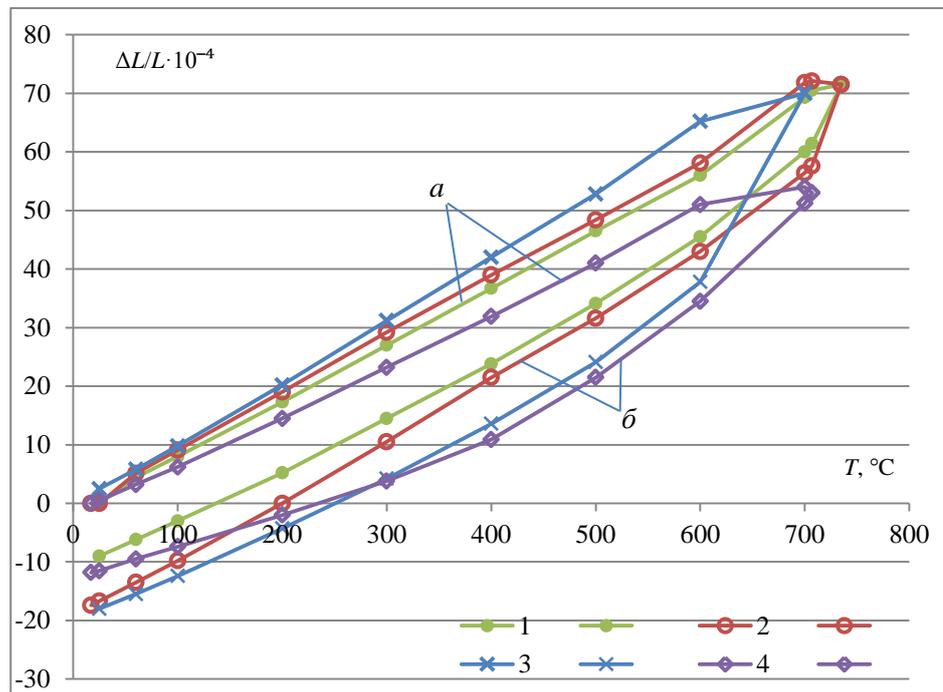


Рис. 3. Дилатограммы образцов № 1-4

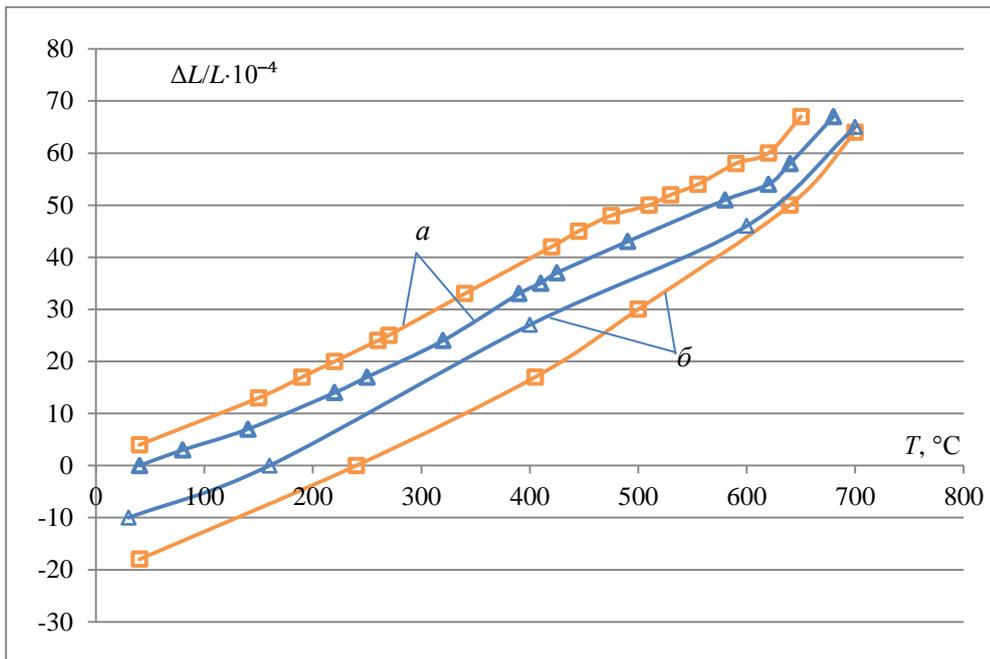


Рис. 4. Дилатограммы образцов № 5, б:  
а – нагрев; б – охлаждение

Таблица 3

**Теплофизические коэффициенты**

№ образца	$T, ^\circ\text{C}$	Коэффициент теплопроводности	Коэффициент температуропроводности	Коэффициент теплоемкости
1-W	100	0,42	0,17	2,49
	900	2,67	0,69	3,87
2-W	100	0,38	0,16	2,37
	900	2,29	0,61	3,75
3-Пу	100	0,53	0,21	2,5
	900	3,09	0,81	3,81
4-W	100	0,65	0,27	2,41
	900	2,13	0,57	3,73
5-Пу	100	0,64	0,27	2,36
	900	1,76	0,54	3,26
6-Пу	100	0,92	0,38	2,42
	900	1,22	0,34	3,58

Исследование температурных зависимостей при получении стеклокристаллических материалов важно для понимания механизма процесса фазовых переходов.

Скорость зародышеобразования и роста кристаллов, а также структура зародышевых кристаллитов и нанокристаллитов сильно зависят от температурно-временных параметров. Необходимо учитывать, что процесс кристаллизации является очень динамичным: вязкость вначале резко уменьшается, а затем скачкообразно растет, появляются зародыши, растут кристаллы.

### Термодинамические свойства СКС

Представляет интерес определение теплоты зародышеобразования и роста нанокристаллов на отдельных стадиях, а также определение энергии активации данных процессов.

Методом ДТА нами проведено определение тепловых эффектов для образцов метасиликатных пироксеновых сикамов № 8–13, в качестве внутреннего стандарта использован  $\text{CaCO}_3$ . Результаты исследований представлены в табл. 4, где  $T_1$  – температура максимума эндотермического эффекта;  $T_2$  – экзотермического эффекта на кривых ДТА;  $H_1$  – тепловой эффект зародышеобразования;  $H_2$  – тепловой эффект роста кристаллов.

Таблица 4

### Термодинамические свойства СКС

№ образца	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	$H_1$ , ккал/моль	$H_2$ , ккал/моль
8-Пу	620	900	2,18	310,9
9-Пу	640	880	3,27	275,1
10-Пу	630	920	3,85	267,6
11-Пу	635	865	2,49	232,7
12-Пу	630	880	3,65	270,4
13-Пу	635	900	3,01	313,58

Суть метода заключается в том, что из кривой ДТА по площади под пиками, исходя из стандартных теплот образования, рассчитывается тепловой эффект реакции разложения  $\text{CaCO}_3$  и далее – энергии активации образования зародышей и энергии активации роста кристаллов. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [15, 26].

### Выводы

В системе  $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  разработано 19 составов нового класса стеклокристаллических материалов – сикамов.

Исходное сырье – отходы ряда промышленных предприятий и суглинки.

Методами дилатометрии, вискозиметрии, дифференциально-термического анализа изучены тепло- и температуропроводность, вязкость, коэффициенты термического расширения, интервалы температур кристаллизации.

Колебания исходного химического и минерального состава проявляются в энергиях активации вязкого течения, немонотонной зависимости скорости кристаллизации от температуры. Все эти различия могут быть объяснены разной степенью гомогенности расплава, наличием в нем реликтовых структур.

турных мотивов, а также зависимостью скорости кристаллизации от степени неоднородности термомеханических напряжений.

Выявленные особенности физико-химических и теплофизических свойств расплавов и стекол в системе  $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  позволяют наиболее эффективно оптимизировать технологические параметры синтеза стеклокристаллических метасиликатных материалов пироксенового и волластонитового состава с заданным химическим составом и с требуемыми эксплуатационными свойствами.

Результаты исследований послужили основой для разработки и реализации инновационных экономически эффективных и экологически целесообразных промышленных технологий СКС.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Порай-Кошиц, Е.А.* Строение стекла и начальные стадии ситаллообразования / Е.А. Порай-Кошиц // Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. – М.; Л.: Наука, 1965. – С. 5–14.
2. *Мазурин, О.В.* Влияние состава и условий тепловой обработки ликвирующих стекол на их структуру и свойства / О.В. Мазурин, Г.П. Роскова // Явления ликвации в стеклах. – Л.: Наука, 1975. – С. 115–191.
3. *Хисина, Н.Р.* О спиновальном механизме распада изоморфных смесей минералов / Н.Р. Хисина, В.С. Урусов // Геохимия. – 1972. – № 7. – С. 775–789.
4. *Галахов, Ф.Я.* Роль теории фазовых равновесий в изучении ликвационных явлений в стеклах / Ф.Я. Галахов // Проблемы химии силикатов. – Л.: Наука, 1974. – С. 190–196.
5. *Ohashi, Y.* Lunar pigeonite: crystal structure of primitive-cell domains / Y. Ohashi, L.W. Finger // Carnegie Inst. Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab., 1973–1974. – Washington, D. C., 1974. – P. 525–531.
6. *Champness, P.E.* Exsolution in silicates / P.E. Champness, G.W. Lorimer // Electron Microscopy Mineral. Berlin. – 1976. – P. 174–204.
7. *Мананков, А.В.* Особенности начальной стадии кристаллизации пироксеновых стекол / А.В. Мананков // Катализируемая кристаллизация стекол: матер. Всесоюз. совещ. – М., 1978. – С. 49–50.
8. *Белов, Н.В.* Строение стекла в свете кристаллохимии силикатов / Н.В. Белов // Стеклообразное состояние. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 91–98.
9. *Филипович, В.Н.* Теоретическая схема процесса ликвации в растворах и стеклах. Флуктуационная стадия фазового распада / В.Н. Филипович // Неорганические материалы. – 1967. – Т. III. – № 6. – С. 993–1001.
10. *Мананков, А.В.* О механизме ликвации в силикатных системах / А.В. Мананков // ДАН СССР. – 1979. – Т. 246. – № 4. – С. 942–946.
11. *Мананков, А.В.* О механизме микроликвации в силикатных расплавах и стеклах / А.В. Мананков // ДАН СССР. – 1979. – Т. 244. – № 6. – С. 1461–1464.
12. *Павлушкин, Н.М.* Основы технологии ситаллов / Н.М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1979. – 340 с.
13. *Шелудяков, Л.Н.* Комплексная переработка силикатных отходов / Л.Н. Шелудяков, Э.А. Косьянов, Ю.А. Марконренков. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 172 с.
14. *Стрнад, З.* Стеклокристаллические материалы / З. Стрнад; пер. с чеш. И.Н. Князевой; под ред. Б.Г. Варшала. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
15. *Мананков, А.В.* Механизм и построение термодинамической модели кристаллизации ситаллов метасиликатного состава / А.В. Мананков, В.М. Владимиров // Стекло и керамика. – 2016. – № 6. – С. 3–8.
16. *Мананков, А.В.* Петроситаллы для транспортных инфраструктур Крайнего Севера и арктического шельфа / А.В. Мананков, Э.Р. Гасанова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 6. – С. 161–171.

17. Жунина, Л.А. Пироксеновые ситаллы / Л.А. Жунина, М.И. Кузьменков, В.Н. Яглов. – Минск : Изд-во БГУ, 1974. – 224 с.
18. Мананков, А.В. Физико-химические основы наноструктурной минералогии в получении современных материалов / А.В. Мананков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 2 (35). – С. 120–136.
19. Современное состояние вопроса в области технологии и производства ситаллов на основе алюмосиликатных систем. Стеклообразование, кристаллизация и формообразование при получении стронций-анортитовых и целезиановых ситаллов / П.Д. Саркисов, Л.А. Орлова, Н.В. Попович [и др.] // Все материалы : энциклопедический справочник. – 2011. – № 8. – С. 1–19.
20. Свидетельство № 92355 на товарный знак на новый 19 класс-камни искусственные, строительные. Заявка № 118592. Приоритет товарного знака 07.02.1990 г.
21. Мананков, А.В. Исследование твердых растворов системы клиноэнстатит – диопсид методами дилатометрии и электропроводности / А.В. Мананков, Б.П. Романов, Н.В. Головкин // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1985. – Т. 21. – № 9. – С. 1539–1543.
22. Мананков, А.В. Механизм структурной организации и модель неравновесной кристаллизации стекол / А.В. Мананков, В.М. Владимиров, Б.С. Страхов // Стекло и керамика. – 2015. – № 1. – С. 3–10.
23. Мананков, А.В. Основы технической минералогии и петрографии / А.В. Мананков. – Томск : Изд-во ТГУ, 1979. – 194 с.
24. Хан, Б.Х. Затвердевание и кристаллизация каменного литья / Б.Х. Хан. – Киев : НД, 1969. – 180 с.
25. Маракушев, А.А. Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов / А.А. Маракушев // Бюл. Моск. общества испытателей природы. Отдел геологии. – 1976. – Т. 1 (1). – С. 5–25.
26. Мананков, А.В. Кинетика фазовых переходов в базитовых расплавах и магмах / А.В. Мананков, В.Н. Шарапов. – Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1985. – 175 с.
27. Тумашов, В.Ф. Измерение температуропроводности силикатов при высоких температурах / В.Ф. Тумашов, И.Я. Чернявский // Заводская лаборатория. – 1970. – № 9. – С. 1093–1095.
28. Кржижановский, Р.Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов / Р.Е. Кржижановский, З.Ю. Штерн. – Л. : Энергия, 1973. – 333 с.
29. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1970. – 120 с.
30. Термодинамические свойства неорганических веществ. – М. : Атомиздат, 1965. – 460 с.

## REFERENCES

1. Porai-Koshits E.A. Stroenie stekla i nachal'nye stadii sitalloobrazovaniya [Glass composition and initial stages of glass-ceramic formation]. Strukturnye prevrashcheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh. Moscow, Leningrad: Nauka Publ., 1965. Pp. 5–14. (rus)
2. Mazurin O.V., Roskova G.P. Vliyaniye sostava i uslovii teplovoi obrabotki likviruyushchikh stekol na ikh strukturu i svoystva [Structure and properties of liquating glass depending on its composition and thermal conditions]. Yavleniya likvatsii v steklakh. Leningrad: Nauka Publ., 1975. Pp. 115–191. (rus)
3. Khisina N.R., Urusov V.S. O spinodal'nom mekhanizme raspada izomorfnykh smesei mineralov [Spinodal decomposition of isomorphic mineral mixes]. *Geokhimiya*. 1972. No. 7. Pp. 775–789. (rus)
4. Galakhov F.Ya. Rol' teorii fazovykh ravnesii v izuchenii likvatsionnykh yavlenii v steklakh [Theory of phase equilibrium in liquation phenomena in glasses]. Problemy khimii silikatov. Leningrad: Nauka Publ., 1974. Pp. 190–196. (rus)
5. Ohashi Y., Finger L.W. Lunar pigeonite: crystal structure of primitive-cell domains. Carnegie Inst., Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab., Washington, D.C., 1974. Pp. 525–531.
6. Champness P.E., Lorimer G.W. Exsolution in silicates. Electron Microscopy in Mineralogy. Berlin. 1976, Pp. 174–204.

7. *Manankov A.V.* Osobennosti nachal'noi stadii kristallizatsii piroksenovykh stekol [Initial stage of pyroxene glass crystallization]. *Proc. All-Union Meet.*, Moscow, 1978. Pp. 49–50. (rus)
8. *Belov N.V.* Stroenie stekla v svete kristallokhimii silikatov [Glass structure in terms of crystal chemistry of silicates]. *Stekloobraznoe sostoyanie*. Moscow, Leningrad: USSR Academy of Sciences Publ., 1960. Pp. 91–98. (rus)
9. *Filipovich V.N.* Teoreticheskaya skhema protsessa likvatsii v rastvorakh i steklakh. Fluktuatsionnaya stadiya fazovogo raspada [Theory of liquation in solutions and glasses. Fluctuation stage of phase decomposition]. *Neorganicheskie materialy*. 1967. V. III b. No. 6. Pp. 993–1001. (rus)
10. *Manankov A.V.* O mekhanizme likvatsii v silikatnykh sistemakh [Liquation mechanism in silicate systems]. *Doklady Akademii Nauk*. 1979. V. 246. No. 4. Pp. 942–946. (rus)
11. *Manankov A.V.* O mekhanizme mikrolikvatsii v silikatnykh rasplavakh i steklakh [Micro-liquation in silicate melts and glasses]. *Doklady Akademii Nauk*. 1979. V. 244. No. 6. Pp. 1461–1464. (rus)
12. *Pavlushkin N.M.* Osnovy tekhnologii sitallov [Basics of glass-ceramic technology]. Moscow: Stroyizdat Publ., 1979. 340 p. (rus)
13. *Sheludyakov L.N., Kos'yanov E.A., Markonrenkov Yu.A.* Kompleksnaya pererabotka silikatnykh otkhodov [Complex recycling of silicate waste]. Alma-Ata: Nauka Publ., 1985. 172 p. (rus)
14. *Strand Z.* Steklokristallicheskie materialy [Glass-ceramic materials]. Ed. B.G. Varshal, Moscow: Stroyizdat Publ., 1988. 256 p. (transl. from Czech)
15. *Manankov A.V., Vladimirov V.M.* Mekhanizm i postroenie termodinamicheskoi modeli kristallizatsii sitallov metasilikatnogo sostava [Thermodynamic model of metasilicate glass-ceramic crystallization]. *Steklo i keramika*. 2016. No. 6. Pp. 3–8. (rus)
16. *Manankov A.V., Gasanova E.R.* Petrositaly dlya transportnykh infrastruktur Krainego Severa i arkticheskogo shel'fa [Rock glass-ceramics for transport facilities in the arctic and the Arctic shelf]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2017. No. 6. Pp. 161–171. (rus)
17. *Zhunina L.A., Kuz'menkov M.I., Yaglov V.N.* Piroksenovye sitally. Mn. BGU Publ., 1974. 224 p. (rus)
18. *Manankov A.V.* Fiziko-khimicheskie osnovy nanostrukturnoi mineralogii v poluchenii sovremennykh materialov [Physicochemical basics of nanoscale mineralogy in new material production]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2012. No. 2. Pp. 120–136. (rus)
19. *Sarkisov P.D., Orlova L.A., Popovich N.V., et al.* Sovremennoe sostoyanie voprosa v oblasti tekhnologii i proizvodstva sitallov na osnove alyumosilikatnykh sistem. Stekloobrazovanie, kristallizatsiya i formoobrazovanie pri poluchenii strontsii-anortitovykh i tsel'zianovykh sitallov [Technology and production of glass-based aluminum silicate systems. Glass formation and crystallization of strontium-anorthite and celsian glass-ceramics]. *Vse materialy*. 2011. No. 8. Pp. 1–19. (rus)
20. *Certificate of Trademark N 92355 for new artificial construction stone*. Trademark priority Feb. 1990. (rus)
21. *Manankov A.V., Romanov B.P., Golovko N.V.* Issledovanie tverdykh rastvorov sistemy klinoenstatit – diopsid metodami dilatometrii i elektroprovodnosti [Dilatometry and conductivity research methods in clinoenstatite-diopside solid solutions]. *Doklady Akademii Nauk. Neorgan. materialy*. 1985. V. 21. No. 9. Pp. 1539–1543. (rus)
22. *Manankov A.V., Vladimirov V.M., Strakhov B.S.* Mekhanizm strukturnoi organizatsii i model' neravnovesnoi kristallizatsii stekol [Structural organization and model of non-equilibrium glass crystallization]. *Steklo i keramika*. 2015. No. 1. Pp. 3–10. (rus)
23. *Manankov A.V.* Osnovy tekhnicheskoi mineralogii i petrografii [Basics of technical mineralogy and petrography]. Tomsk: TSU Publ., 1979. 194 p. (rus)
24. *Khan B.Kh.* Zatverdevanie i kristallizatsiya kamennogo lit'ya [Hardening and crystallization of cast stone material]. Kiev: ND Publ., 1969. 180 p. (rus)
25. *Marakushev A.A.* Metod termodinamicheskogo rascheta pokazatelei osnovnosti gornykh porod i mineralov [Thermodynamic analysis of rock and mineral basicity index]. *Byul. Mosk. obshchestva ispytatelei prirody. Otdel geologii*. 1976. V. 1. Pp. 5–25. (rus)

26. *Manankov A.V., Sharapov V.N.* Kinetika fazovykh perekhodov v bazitovykh rasplavakh i magmakh [Kinetics of phase transfer in basites and magma]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1985. 175 p. (rus)
27. *Tumashov V.F., Chernyavskii I.Ya.* Izmerenie temperaturoprovodnosti silikatov pri vysokikh temperaturakh [Thermal conductivity of silicates at high temperatures]. *Zavodskaya laboratoriya*. 1970. No. 9. Pp. 1093–1095. (rus)
28. *Krzhizhanovskii R.E., Shtern Z.Yu.* Teplofizicheskie svoystva nemetallicheskiikh materialov [Thermophysical properties of non-metallic materials]. Leningrad: Energiya Publ., 1973. 333 p. (rus)
29. *Pavlushkin N.M., et al.* Praktikum po tekhnologii stekla i sitallov. Moscow: Stroyizdat Publ., 1970. 120 p. (rus)
30. *Termodinamicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv*. Moscow: Atomizdat Publ., 1965. 460 p. (rus)

#### 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

*Гасанова Эльгюл Разим кызы*, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, elgyul91@mail.ru

#### Authors Details

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

*El'gyul R. Gasanova*, кызу, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, elgyul91@mail.ru