

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 svoystv steklokristallicheskich 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 начало 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 ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	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 ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	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 $M_{py} = 2,80\text{--}3,22$ (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	ΔZ_{298}	ΔZ_{600}	ΔZ_{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:

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

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.

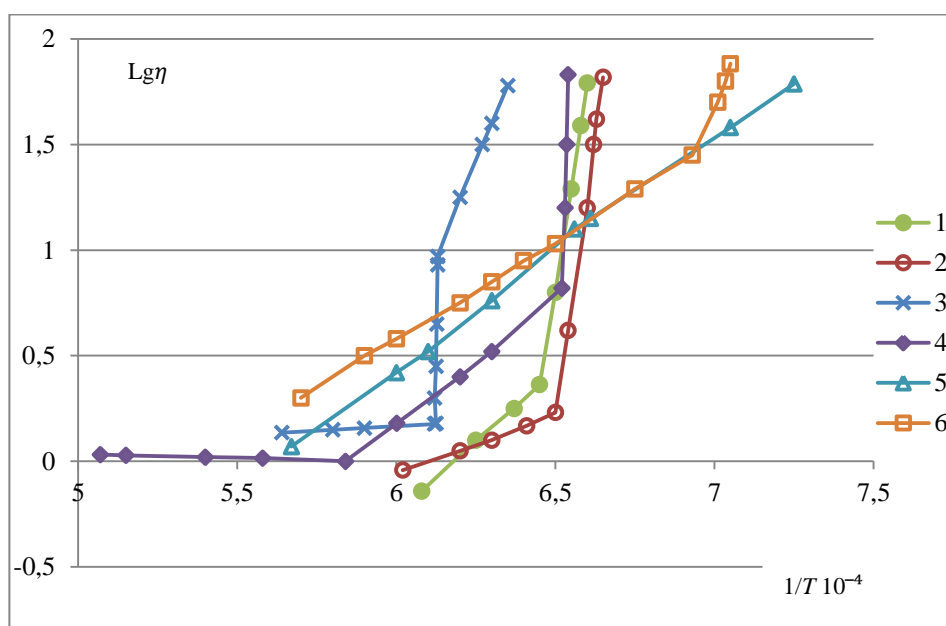


Рис. 1. Логарифмические кривые вязкости

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 $(0,15–0,30)10^{-6}$ м²/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.

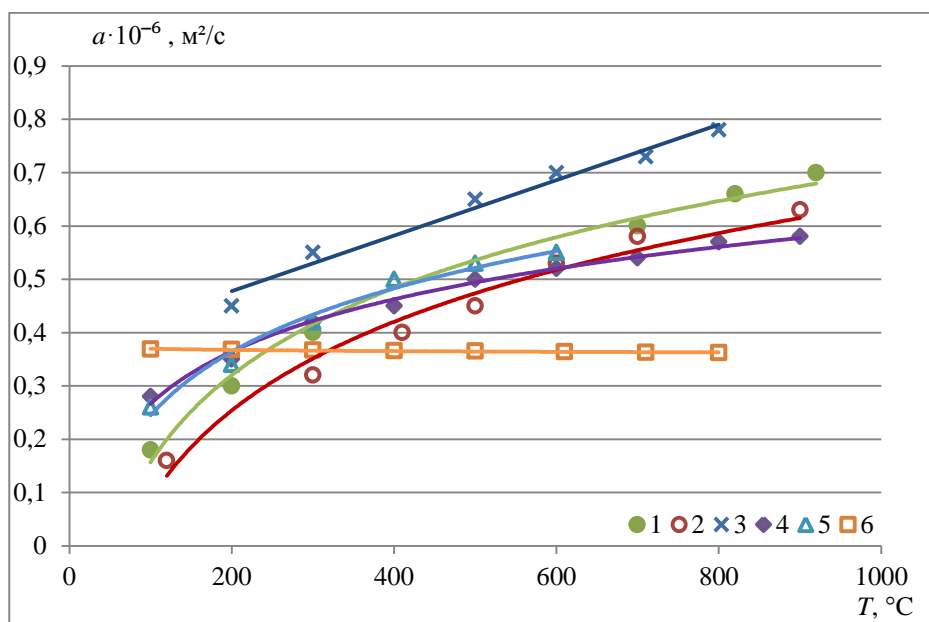


Рис. 2. Температуропроводность волластонитовых стекол

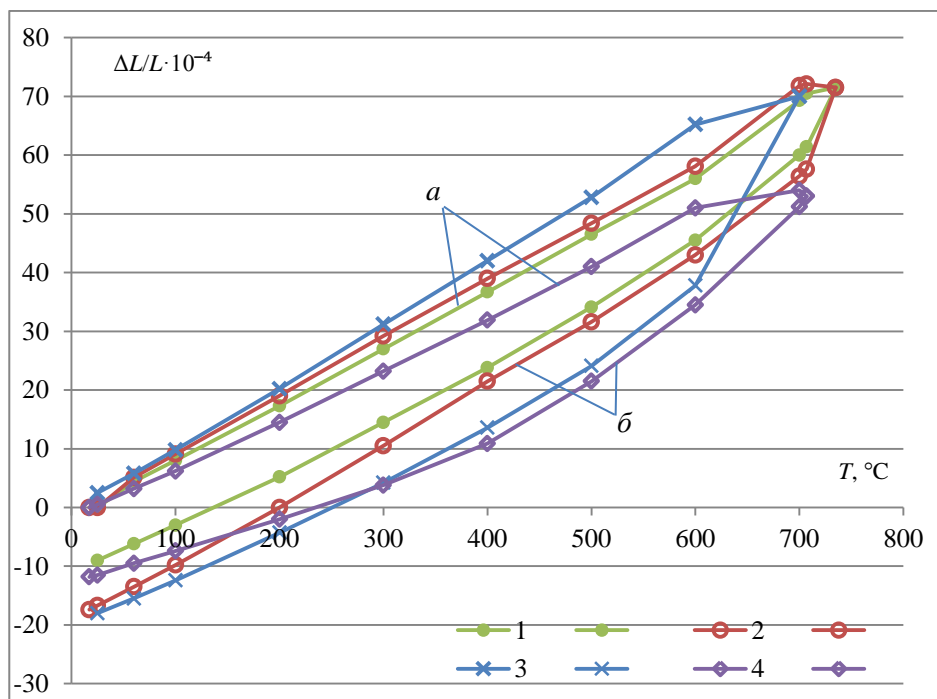


Рис. 3. Дилатогрммы образцов № 1–4

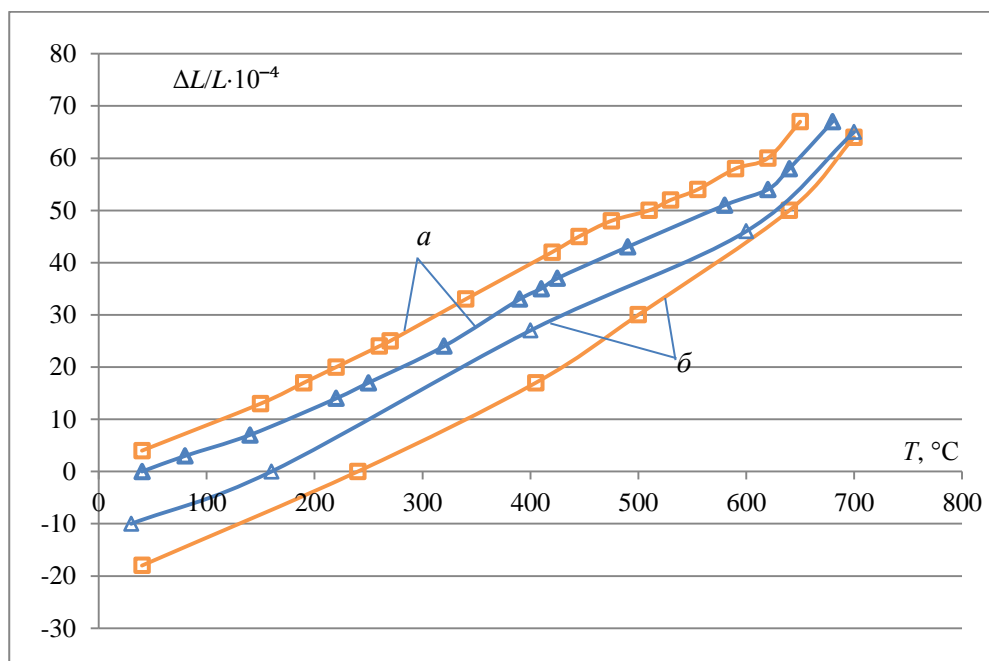


Рис. 4. Дилатограммы образцов № 5, 6:
а – нагрев; б – охлаждение

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-Py	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-Py	100	0,64	0,27	2,36
	900	1,76	0,54	3,26
6-Py	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 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 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 струк-

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. Тумашиов, В.Ф. Измерение температуропроводности силикатов при высоких температурах / В.Ф. Тумашиов, 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. Vliyanie sostava i uslovii teplovoi obrabotki likviruyushchikh stekol na ikh strukturu i svoistva [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 ravnovesii 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 [Microliquation 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 sitaly. 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 nemetallicheskih 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, kzy, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, elgyul91@mail.ru