

Г. А. Лебедева, Г. П. Озерова, В. П. Ильина

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГОРНЫХ ПОРОД И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КАРЕЛИИ

Карелия является одним из важных регионов неметаллических полезных ископаемых. В Институте геологии КарНЦ РАН проведены геолого-технологические исследования с целью определения возможных областей использования минерального сырья. Разработан ряд силикатных материалов и режимов их получения, новизна большинства из них подтверждена авторскими свидетельствами и патентами.

Каменное литье и петроситаллы

Магматические и метаморфические горные породы основного состава, содержащие SiO_2 48–52%, Al_2O_3 12–15% (диабазы, габбро-диабазы, порфириды, амфиболиты), изучены в качестве сырья для получения каменного литья и петроситаллов.

На основании разработанной нами классификации петруггического сырья (Лебедева и др., 1979) по соотношению катионов-модификаторов: ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), Ca^{2+} , Mg^{2+} – определены оптимальные составы для получения изделий различной номенклатуры. Так, при отношении суммы катионов железа к щелочноземельным более 40% составы являются оптимальным сырьем для получения кислотоупорного порошка методом грануляции расплава в воду (кислотостойкость более 90%), а также для производства мелко- и среднегабаритного каменного литья.

На Кондопожском заводе КИМС (ныне ОАО «Завод КИМС») в течение длительного времени для получения данных видов литья использовались габбро-диабазы Берегового месторождения (табл. 1).

Снижение содержания катионов железа менее 36% и до 22% обуславливает склонность распла-

вов к стеклованию, даже при низкой (1°/мин.) скорости охлаждения. При нагревании стекол до температуры 700–750 °С в качестве первой фазы выделяется магнетит, обеспечивающий большое количество центров кристаллизации, на которых кристаллизуется тонкозернистый пироксен. Полученные ситаллы имеют размер кристаллов менее 1 мкм и иризирующую поверхность. Цветовая иризация возникает за счет образования на поверхности тонкого слоя, отличающегося по структуре от объема ситалла. После сошлифовывания поверхности материал имеет равномерный черный цвет. Ситалл обладает высокой прочностью, износостойкостью, устойчивостью к соляной и азотной кислотам и, по заключению Московской и Ленинградской инспекций пробирного надзора, может использоваться для опробования золотых и серебряных сплавов. Пробирный камень прошел апробацию на таможене Белоруссии.

Эти же расплавы при плавлении в пламенных печах с нейтральной атмосферой и с добавкой нуклеатора (1–2% хромита) обладают высокой кристаллизационной способностью при оптимальном количестве центров кристаллизации для образования кристаллического скелета отливки в период формирования и минимальным развитием напряжений на всех стадиях получения литья. Это позволяет применять расплавы для получения крупногабаритного литья, в том числе центробежным способом, например, труб диаметром до 1000 мм. Каменное литье обладает высокой химической и радиационной стойкостью (Лебедева, Озерова, 1998), является перспективным для изготовления двухслойных контейнеров «камень – бетон» для захоронения радиоактивных и других токсичных отходов.

Таблица 1

Химический состав петруггического сырья, мас. %

Породы	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
Габбро-диабаз, м-е Береговое	47,75–47,94	2,15–2,52	11,9–12,93	6,66–10,52	6,56–9,27	6,07–6,42	8,34–8,41	2,5–2,7
Пироксеновый порфирит, Хавчозеро, средний состав	51,08	1,75	13,13	2,28	8,65	7,2	9,47	3,13
Пикритовый базальт, Линдаваара	45,12	1,15	9,61	1,56	9,28	17,96	9,32	0,74

Технология изготовления контейнеров подготовлена к внедрению на ОАО «Завод КИМС» (лицензия ЯРБ № 000016, регистрационный номер 0715-В – 0698-77).

На ОАО «Завод КИМС» по рекомендации Института геологии для изготовления крупногабаритного литья применяются пироксеновые порфириды месторождения Хавчозеро (табл. 1).

Минеральная вата

Пикритовые базальты суйсарской серии (Кондопожский район) изучены в качестве сырья для производства минеральной ваты. Показано, что миндалекаменные разности пикритов (табл. 1) пригодны для получения минеральной ваты по однокомпонентной схеме.

Благодаря значительному превышению содержания MgO над CaO ($CaO/MgO = 0,5$) и высокому модулю кислотности ($M_k = 2,0-2,5$) волокно является водостойким и, вследствие этого, долговечным. По показателю водостойкости (рН 2,4) волокно соответствует лучшим образцам минеральной ваты, изготавливаемой за рубежом. Подобное сырье выявлено в европейской части России впервые.

В пределах Кондопожского района Карелии выделены шесть участков распространения пикритовых базальтов (Лебедева, Светов, 1986). Для выявления месторождения, удовлетворяющего технологическим, горно-техническим и природоохранным требованиям, необходимо проведение геолого-поисковых и разведочных работ.

Декоративные стекло- и стеклокристаллические материалы

На основе кислых и щелочных горных пород (пегматитов, геллефлинты, нефелиновых сиенитов), промышленных отходов (стеклобоя, кирпичного боя) и титансодержащего сырья разработаны составы и режимы получения декоративных стекломатериалов, названных нами «силанит». Плавление шихт проведено как в лабораторных, так и в промышленных печах с различной атмосферой.

Особенностью этих составов является способность к глушению при охлаждении расплавов от температуры ликвидуса. При отливке расплавов на металл формируются полупрозрачные и непрозрачные стекломатериалы с огненно-полированной поверхностью, узорчатым рисунком в синих, голубых, бежевых, зеленых и других тонах. Материалы рентгеноаморфны, согласно данным электронной микроскопии стекла имеют ликвационную структуру, которая и обуславливает их глушение. Процесс ликвации осуществляется в широком температурном интервале. При температуре выше ликвидуса (1400–1350 °С) происходит расслоение расплава на две жидкости (стабильная ликвация). Верхний слой обогащен оксидом кремния, нижний – оксидом титана. При охла-

ждении расплава от температуры ликвидуса до температуры стеклования (650 °С) в условиях повышенной вязкости осуществляется процесс метастабильной ликвации – формирование капельной структуры стекла. Расслоение обусловлено присутствием в расплавах катионов Ti^{4+} , обладающих высокой силой поля, совместимых с алюмокремнекислородной сеткой стекла только до определенной концентрации (Лебедева, Озерова, 1996). Разнообразие цветовой гаммы и узорчатый рисунок обусловлены микро- и макронеоднородностью структуры стекла в пределах одной отливки – чередованием практически микрооднородных участков и участков с ликвационной структурой с различным размером капель и их сливанием в агрегаты.

Разработанные глушеные стекла имеют высокую кислото- и щелочестойкость, водостойки, по прочности при изгибе близки к природному камню. Благодаря высокой декоративности материалы могут использоваться для сувениров и ювелирных изделий, украшения интерьеров (патент № 1753681, 1992).

Разработаны составы декоративных стекломатериалов на основе стеклобоя, кирпичного боя и карбонатных пород с добавкой оксида хрома. Плавнение шихт проводилось при 1300–1400 °С с последующей выдержкой расплавов при температуре на 50–100 °С ниже ликвидуса, отливкой на металл и отжигом. Получены глушеные стекла коричневого цвета и полупрозрачные стекла с авантюриновым эффектом.

Глушение коричневых стекол осуществляется в результате ликвации, коричневый цвет обусловлен присутствием кристаллов хромшпинелидов вида $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$ размером до 1,5 мкм. Авантюриновый эффект зеленых стекол создается за счет выделения игольчатых кристаллов оксида хрома.

Получены декоративные стеклокристаллические материалы и глушеные стекла на основе железосодержащих (Fe_2O_3 – 6–9 мас. %) отходов обогащения пегматитов, геллефлинты и карбонатитов. В качестве иницирующих добавок использованы оксид хрома (или хромомагнетит) и фосфорный ангидрид (или апатит). Шихты плавилась в тиглях при 1320–1500 °С с отливкой в металлические формы и последующим отжигом при 600 °С. В результате термообработки при 800–950 °С стекла, содержащие Cr_2O_3 , объемно кристаллизуются с образованием мелкозернистых ситаллов за счет выделения кристаллов пироксена (Ушаков, Ильина, 1991). Из фосфорсодержащих стекол выделен β -волластонит, обуславливающий их глушение.

Разработанные стеклокристаллический материал (А. с. 1404481, 1988) и глушеное стекло (А. с. 2059580, 1996) имеют окраску, имитирующую природные камни, обладают высокими прочностными характеристиками (прочность при изгибе глушеного стекла – 76,8–82 МПа, стеклокристаллического материала – 120 МПа) и устойчивостью к серной и соляной кислотам (99,0–99,8%) и могут быть использованы как декоративный облицовочный материал.

Стеклоэмалевые покрытия для металлов

Необогатенная геллефлинта, обезжелезненный концентрат и отходы обогащения геллефлинты использованы в производстве антикоррозионных и декоративных эмалевых покрытий на металлах. На основе геллефлинты разработаны бесфтористые грунтовые, светлоокрашенные и прозрачные покровные эмали, стекловидные и стекло-кристаллические аппаратные эмали, из обезжелезненного концентрата – белые покровные эмали, на основе отходов обогащения геллефлинты – темноокрашенные эмалевые покрытия (Рязанова и др., 1987).

Для светлоокрашенных стеклоэмалевых покрытий в состав стекла вводили (мас. %): P_2O_5 – 4, TiO_2 – 8 и CaO – 5. Стеклоэмали сплавляли в лабораторных, а затем в промышленных условиях на Череповецком металлургическом комбинате. На основе разработанной эмали с более низким содержанием TiO_2 , по сравнению с используемой на производстве ЭСП-130, получены покрытия с удовлетворительными цветовыми характеристиками: коэффициентом яркости в пределах 73–78% и чистотой цвета 44–49%. После нанесения на грунтовый слой и обжига при 760–860 °С светлоокрашенные покрытия имеют ровную блестящую поверхность и, в зависимости от состава и концентрации красящих оксидов, широкую цветовую гамму оттенков пастельных тонов. Покрытия голубых оттенков получены при введении в шихту CuO – 0,6 и Co_2O_3 – 0,3 мас. %, желтых – $K_2Cr_2O_7$ – 0,2–0,3 мас. %, розовых – Mo_2O_3 – 0,9 мас. %. Стеклоэмали характеризуются широким интервалом обжига 760–860 °С, хорошей укрупненностью и заглушенностью. Основными кристаллическими фазами, оказывающими влияние на заглушенность стеклоэмалей, являются титанат кальция, силикофосфат кальция, рутил. Разработанные светлоокрашенные и коричневые стеклоэмали с использованием в составе шихты железосодержащих отходов обогащения вулканитов внедрены на Череповецком МК.

Техническая керамика на основе кианита

Кианитовый концентрат Хизоварского месторождения ранее был испытан для производства плавнелитых огнеупоров (Кононов, 1994). С целью расширения областей использования кианита исследованы фазовые превращения при формировании на основе кианитового концентрата муллитовой и кордиеритовой керамики (Озерова, Лебедева, 2005). Характерной особенностью кианитового концентрата является наличие свободного («первичного») кварца в количестве от 1,5 до 20% в зависимости от количества перечисток. Кварц-кианитовый концентрат, содержащий 7,5% свободного кварца (после четырех перечисток), является эффективным наполнителем суспензий для керамических форм, используемых

при литье ответственных деталей газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов на никелевой основе (Демонис и др., 1990). Использование кианитового концентрата взамен традиционного наполнителя – дистен-силлиманита – в 1,5–2 раза повышает прочность керамических форм. Это объясняется тем, что свободный тонкозернистый кварц заполняет поры, образующиеся при переходе кианита в муллит, что приводит к уплотнению и соответственно упрочнению керамики (патент № 1656761, 1991). Разработанный состав суспензии прошел отраслевые испытания.

При литье химически активных расплавов наличие свободного кремнезема, как «первичного», так и «вторичного», выделяющегося при переходе кианита в муллит, является нежелательным. В связи с этим нами использован метод связывания кремнезема в структуре муллита – синтез твердых растворов диоксида кремния в муллите. С этой целью в кианитовый концентрат вводились модифицирующие добавки из элементов второй и четвертой групп системы Менделеева. Наиболее эффективное модифицирующее действие проявляют оксиды бария и стронция в количестве 2% по массе. Оксид стронция способствует полному вхождению «вторичного» SiO_2 в муллит, кристаллизующийся при этом муллит имеет отношение $Al_2O_3 : SiO_2 = 1$. Инициатором кристаллизации такого муллита является выделение пятистронциевого алюмината в начальный период муллитообразования. При введении BaO в муллит входит как «первичный», так и «вторичный» кремнезем и, кроме того, SiO_2 из кремнийорганического связующего. Отношение $Al_2O_3 : SiO_2$ в синтезированном муллите составляет 0,75 : 1. Действие BaO как модифицирующей добавки основано на предварительном синтезе бариевого силиката – кумрита.

На основе кианитового концентрата, содержащего 15 мас. % кварца и магниезильных добавок (периклаза, талько-хлорита), разработана кордиеритовая керамика с низкими значениями ТКЛР ($1,2$ – $1,7$) 10^{-6} $1/^\circ C$, диэлектрической проницаемости ($2,76$ – $3,26$) и линейной усадки ($0,7\%$). Значения усадки кордиеритовой керамики на основе кианита в 10 раз ниже по сравнению с керамикой, полученной с использованием традиционного сырья – каолинита. Это объясняется отсутствием конституционной воды в кианите и, кроме того, увеличением объема вещества в результате процесса перехода кианита в муллит, предшествующего образованию кордиерита. Для получения кордиеритовой керамики на основе кианитового концентрата не требуется глубокое обогащение сырья, так как кварц, содержащийся в концентрате, в результате фазовых превращений участвует в образовании кордиерита.

Кордиеритовые изделия применяются в качестве жаростойких электроизолирующих материалов и также носителей катализаторов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, в фильтрах для очистки воды и других веществ.

Керамические облицовочные плитки с использованием техногенного сырья

Исследовано влияние отходов обеспыливания пегматитов Чупинского ГОКа и мелкофракционных талько-хлоритовых сланцев на свойства керамической плитки.

Отходы обеспыливания (фракция менее 0,063 мм) образуются при обогащении пегматитов методом магнитной сепарации с целью получения обезжелезненного полевошпатового концентрата для фарфора. Отходы состоят из угловатых зерен кварца и полевог шпата и отличаются от полевошпатового концентрата повышенным содержанием оксидов железа (до 1%), магнезия (в 2 раза больше), щелочных оксидов (до 11%) и меньшим количеством оксида алюминия. Эти отличия в содержании оксидов в сочетании с более тонкой фракцией должны способствовать улучшению спекания керамики.

Мелкофракционные талько-хлориты образуются в качестве отходов при добыче крупноблочного камня для изготовления каминов и предметов бытового назначения.

В связи с изменчивостью состава талько-хлоритовых сланцев исследованы две пробы данных пород,

отобранных на месторождении Турган-Койван-Аллуста (проба 1) и из вскрышных пород Костомукшского месторождения (проба 2). В пробе 1 основными минералами являются тальк (32%), хлорит и доломит с небольшим количеством магнетита (5%). Проба 2 состоит из талька (54%), хлорита и амфибола с примесью доломита (2%). Основным отличием талько-хлорита пробы 2 от пробы 1 является меньшее содержание карбонатных минералов при более высоком содержании силикатов.

В качестве глинистого компонента использована кембрийская глина Чекаловского месторождения, применяемая на Никольском заводе (Ленинградская обл.). Химический состав исследованного сырья представлен в табл. 2.

В лабораторных условиях изучено влияние техногенного сырья на усадку, водопоглощение и прочность керамических плиток в сравнении со свойствами образцов из массы, применяемой Никольским керамическим заводом. Исследованы массы, содержащие от 20 до 40% техногенного сырья. По значениям физико-механических свойств при конечной температуре обжига (1100 °С) оптимальными являются массы, содержащие 30–35% отходов. Составы масс и свойства плиток, полученных после обжига при 1100 °С, приведены в табл. 3.

Таблица 2

Химический состав сырья, мас. %

Сырье	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	ппп
Глина кембрийская	62,70	0,85	15,45	3,24	2,70	0,03	2,50	0,97	0,21	5,19	1,11	4,46
Глина чупинская	60,10	0,70	13,90	4,20	2,60	0,10	3,10	3,90	2,00	2,40	2,10	5,90
Глина ивинская	55,40	0,90	18,20	9,80	–	0,10	1,80	0,80	0,10	3,90	1,80	7,20
Отходы обеспыливания	70,00	0,06	15,58	0,25	0,73	0,018	0,41	1,30	3,16	7,63	0,13	0,44
Талько-хлорит, пр. № 1	36,40	0,22	4,59	6,82	3,76	0,20	26,57	5,63	5,63	–	0,02	15,41
Талько-хлорит, пр. № 2	54,00	0,24	4,32	0,45	6,25	0,041	28,42	0,36	0,02	–	0,05	6,16

Таблица 3

Свойства плиток с использованием техногенного сырья

№ массы	Состав масс, мас. %	Свойства масс после обжига при 1100 °С		
		Усадка, %	Водопоглощение, %	Прочность при изгибе, МПа
1	Глина чекаловская – 45, каолин – 16, кварцевый песок – 8, отходы обеспыливания пегматита – 30	12,00	7,46	32,16
2	Глина чекаловская – 70, талько-хлорит пр. № 1 – 30	9,6	13,30	35,27
3	Глина – 70, талько-хлорит пр. № 2 – 30	9,6	6,69	54,31
4	Глина чекаловская – 63, каолин – 16, кварцевый песок – 15, известь – 6	11,93	6,63	28,35
5	Глина чупинская – 60, отходы обеспыливания пегматита – 40	1,9	2,8	38,2
6	Глина ивинская – 45, отходы обеспыливания пегматита – 30, кварцевый песок – 18, стеклобой – 7	3,7	6,2	42,6

Установлено, что по величине усадки и водопоглощения плитки, содержащие отходы обеспыливания пегматита (масса 1), близки к заводской массе, но отличаются меньшей (на 50%) температурой начала активного спекания и большей прочностью.

Усадка плиток с талько-хлоритом меньше, чем у заводских. Плитки состава 3 имеют существенно меньшее водопоглощение (6,69%) по сравнению с составом 2 (13,3%). Показания прочности коррелируют с данными по водопоглощению. Прочность плиток

из массы 3 (54,3 МПа) значительно выше, чем из массы 2 (35,27 МПа). Это можно объяснить различиями химико-минералогического состава, входящих в них проб талько-хлоритовых сланцев.

Согласно данным рентгенофазового анализа плитки состава 3 содержат большее количество стеклофазы (Ильина и др., 2005). Это является следствием большей кислотности талько-хлорита пробы 2 с более высоким содержанием силикатных минералов. Увеличение количества стеклофазы улучшает спе-

каемость массы 3, приводящую к повышению механических свойств керамики. Вследствие этого талько-хлориты с высоким содержанием силикатных минералов и низким количеством карбонатов являются наиболее эффективным наполнителем в керамических массах.

На основе отходов обогащения пегматита (отходы обеспыливания) Чупинского ГОКа и местных глин Ивинского и Чупинского месторождений разработаны составы плиток с низким водопоглощением. Химические составы глин приведены в табл. 2, а оптимальные составы масс (5,6) – в табл. 3. В результате обжига выявлен различный характер спекания масс. Плитки на основе ивинских глин спекаются до максимальной плотности (по водопоглощению) при более высокой температуре 1100 °С по сравнению с массой с чупинской глиной – 1000 °С.

Масса с чупинской глиной испытана на производственной поточно-конвейерной линии цеха керамических плиток Ковдорского ГОКа (Ильина, Щипцов, 1994).

Таким образом, применение исследованных видов техногенного сырья в керамике позволяет получить изделия с удовлетворительными физико-механическими характеристиками, способствует оптимизации технологического процесса за счет снижения количества компонентов в массах, а также утилизации отходов переработки полезных ископаемых.

Силикатный кирпич объемного окрашивания

Природные пигменты (умбра жженная, умбра темно-коричневая, охра ярко-желтая), окрашенные горные породы (отходы микроклинового пегматита с характерным розовым цветом), образующиеся при добыче и переработке на горнодобывающих предприятиях Карелии, изучены в составе известково-песчаной массы, для получения силикатного кирпича объемного окрашивания (Ильина, Иванов, 2001). Свойства окрашенных кирпичей, изготовленных в производственных условиях с применением природных пигментов, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства силикатных кирпичей с использованием красителей

Свойства силикатного кирпича	Красители					
	микроклин		охра	умбра	пыль-унос	пигмент № 5567
Механическая прочность на изгиб, МПа: сырец	0,81	0,87	0,81	0,80	0,85	0,82
кирпич	29,57	31,40	27,06	26,90	28,90	27,35
Механическая прочность на сжатие, МПа: кирпич	12,50	20,00	15,00	20,00	15,00	18,00
Морозостойкость, циклы	35	35	25	25	28	35
Водопоглощение, %	11,20	12,55	12,80	11,80	12,00	11,20
Цвет кирпича (визуально)	Розовый	Розовый	Коричневый	Коричневый	Коричневый	Зеленый

После автоклавной обработки цвет и форма их не изменились. Разработанные составы масс можно рекомендовать для производства цветного силикатного кирпича. Цветные силикатные кирпичи с использованием природных минеральных красок и цветных горных пород могут широко использоваться для отделки и украшения зданий в строительстве.

В результате проведенных исследований показано, что горные породы и техногенное сырье Республики Карелия представляют практический интерес в качестве перспективного минерального сырья для изготовления стеклокристаллических и керамических материалов, которые могут найти применение в различных отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

Авторское свидетельство № 1404481, С 03 С 10/06 Стекло для декоративного стеклокристаллического материала, 1988, Бюл. № 23. Ушаков Д. Ф., Рязанова В. П., Озерова Г. П.

Демонис М. М., Карпович Ю. Ф., Озерова Г. П. и др. Кианитовые руды Хизоваарского месторождения – перспективный вид огнеупорного сырья // *Фундаментальные науки – народному хозяйству*. М., 1990. С. 692–694.

Ильина В. П., Иванов А. А. Силикатный кирпич объемного окрашивания с использованием природных красителей Карелии // *Строительные материалы*. 2001. № 8. С. 36–37.

Ильина В. П., Щипцов В. В. Керамические плитки на основе кварц-полевошпатовых пород горно-промышленных предприятий Карелии // *Стекло и керамика*. 1994. № 1. С. 16–18.

Ильина В. П., Озерова Г. П., Лебедева Г. А. Облицовочные плитки на основе полевошпатового сырья и кембрийской глины Чекаловского месторождения // *Там же*. 2005. № 3. С. 22–23.

Кононов М. Е. Огнеупоры из минерального сырья Карело-Кольского региона. Апатиты, 1994. С. 101–105.

Лебедева Г. А., Озерова Г. П. Декоративные стекломатериалы на основе техногенного сырья Карелии // *Стекло и керамика*. 1996. № 8. С. 25–26.

Лебедева Г. А., Озерова Г. П. Каменное литье как радиационноустойчивый материал // *Строительные материалы*. 1998. № 5. С. 14–15.

Лебедева Г. А., Светов А. П. Пикритовые базальты – перспективный вид сырья для производства минеральной ваты // *Комплексное и рациональное использование*

минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1986. С. 50–62.

Лебедева Г. А., Озерова Г. П., Калинин Ю. К. Классификация петруггического сырья. Л., 1979. 120 с.

Озерова Г. П., Лебедева Г. А., Инина И. С. Фазовые превращения кианита и синтез минералов на его основе // XV Рос. совещ. по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, 2005. С. 284–286.

Патент № 1656761, В22С 1/00, 1/16, Суспензия для форм по выплавляемым моделям, 1991. Карпович Ю. Ф., Демонис М. М., Панина М. Е., Щипцов В. В., Скамницкая Л. С., Озерова Г. П.

Патент 1753681 СОЗС 3/087, 4/02, Декоративное стекло. Лебедева Г. А., Озерова Г. П., 1992.

Патент № 2059580, С 03 С 3/112, 4/02, Глушеное стекло, 1996, Бюл. № 13, Ильина В. П., Щипцов В. В.

Рязанова В. П., Светлаков А. А. Ушаков Д. Ф. Применение вскрышных и вмещающих пород Костомукши для производства эмалей // Стекло и керамика. 1987. № 11. С. 13–15.

Ушаков Д. Ф., Ильина В. П. Декоративный стеклокристаллический материал // Там же. 1991. № 6. С. 25–26.