

## Раздел 2. Ситаллы

Л. А. Жунина

### ИССЛЕДОВАНИЕ И СИНТЕЗ ПИРОКСЕНОВЫХ СИТАЛЛОВ

Созданные в течение последнего десятилетия новые технические материалы — ситаллы — обладают комплексом ценных свойств и могут быть широко использованы в различных областях народного хозяйства [1—3].

Процесс получения ситалла чрезвычайно сложен [1] и определяется комплексом явлений, протекающих на протяжении всех этапов стекло- и ситаллообразования. Однако в литературе освещены только процессы, протекающие в ситаллизируемом стекле. Роль тепловой истории в процессе получения ситалла не рассмотрена. Установление генетической связи между процессами, протекающими в шихте, расплаве и ситаллизируемом стекле, представляет собой большой научный и практический интерес и требует постановки специального исследования.

В. А. Флоринская [4, 5] отмечает, что процесс кристаллизации стекла в значительной степени зависит от его «технологической жизни», подготавливающей стекло к кристаллизационному процессу. Значительное влияние на процесс ситаллизации оказывает структура расплава, который, как показали О. А. Есин, П. В. Гельд [6] и Е. В. Ермолаева [7], имеет молекулярно-упорядоченные комплексы и отдельные ионы, находящиеся между собой в равновесии, определяемом температурными условиями. Молекулярно-упорядоченные структурные элементы (комплексные ионы) могут участвовать в построении решетки продуктов кристаллизации расплава и стекла. Структура расплава имеет аналогию со структурой продуктов его кристаллизации [6, 7]; на эту структурную аналогию указывал Н. В. Белов [8—11].

Н. М. Павлушкиным [1] показано, что весьма существенным в процессе получения ситалла является склонность расплава к кристаллизации или к сохранению устойчивого стеклообразного состояния при охлаждении, которое определяется энергетическими характеристиками составных элементов

расплава. Чем более сложные агрегаты и комплексы составляют жидкость, тем большую склонность образует эта жидкость к стеклообразованию. Жидкость, состоящая из элементарных частиц симметричного строения, легко образует зародыши кристаллов и в стеклообразном состоянии при обычных условиях охлаждения не сохраняется. Большинство молекул имеет правильное окружение и количество их соседей соответствует координационному числу. Эти молекулы испытывают колебания, перемещаются в пространстве, меняют соседей и образуют различные молекулярные комбинации, существование которых зависит от интенсивности теплового движения, формы молекул, прочности молекулярных сил и других факторов [1].

Состав расплава и его структура оказывают решающее влияние на образование центров кристаллизации и рост кристаллов. Согласно теории В. И. Данилова [12], механизм гомогенного образования центров кристаллизации объясняется наличием в жидкости гетерофазных флуктуаций — микроучастков кристаллоподобной структуры, имеющих различное происхождение и характер.

Теоретические основы зарождения новой фазы и ее развития разработаны В. Н. Филиповичем [13—15]. Гетерогенное зародышеобразование протекает более интенсивно благодаря введению в систему инородных частиц, уменьшению в результате этого поверхностной энергии и энергетического барьера нуклеации. В процессе гетерогенной кристаллизации существенную роль играют смачивание каталитической затравки жидкой фазой, дефекты поверхности зерен, кристаллохимическое соответствие подложки и основной кристаллизующейся фазы, степень растворимости добавки в расплаве и другие факторы.

Рост кристаллов определяется энергией активации диффузии, взаимодействием растущего кристалла с маточным веществом, концентрацией, степенью переохлаждения, условиями отвода тепла кристаллизации от растущего кристалла и другими явлениями [1, 12—15].

Ф. Я. Галаховым [16—18], В. Н. Филиповичем [13—15] и другими исследователями показано, что огромное значение в процессе кристаллизации приобретает ликвация, которую можно рассматривать как самостоятельный фазовый процесс. Ликвация обусловлена дифференциацией расплава, вызванной перераспределением ионов кислорода, в результате чего образуются катион-кислородные области, представляющие собой самостоятельные химически индивидуальные участки. Весьма существенную роль в ликвационном процессе, кроме

энергетических особенностей катионов, играют, как показал Н. В. Соломин [19, 20], поверхностно-активные силы.

Микрогетерогенная структура стекла [21, 22], обусловленная видом, размерами, составом и состоянием структурных и флуктуационных микрообластей (последние зависят от указанных факторов и в том числе от тепловой истории и предыстории всего процесса), предопределяет ход ситаллизации стекла.

Весьма существенную роль в процессе структурного и флуктуационного объединения играет стремление системы к агрегации однотипных ионов [23] и образованию предзародышевых групп [24, 25].

Арсенал вышеуказанных процессов определяется прежде всего химическими связями [1, 6, 7] и кристаллохимическими характеристиками [8—11] катионов, комплексных анионов, координационных и других структурных групп, образующихся в расплаве и стекле [1, 6, 7].

В соответствии с состоянием вопроса в области теории ситаллизации и с целью получения систематических экспериментальных данных для теоретического обобщения в связи с рассмотрением ситаллообразования во взаимосвязи с историей и предысторией процесса, а также с целью получения достоверных исходных сведений для разработки соответствующих практических рекомендаций нами применена комплексная методика исследования, включающая прямые и косвенные приемы эксперимента.

Использована инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, петрография, электронная микроскопия с разным электронооптическим увеличением, термография, дилатометрия, весовой анализ, вязкость в пластическом состоянии, метод экстрагирования и стандартная методика для определения комплекса физико-химических, электрических и термических свойств. Применен также термодинамический анализ реакций в твердом состоянии. Сопоставление результатов экспериментов, полученных разными методами, позволило получить обнадеживающие данные.

Объектом исследования явилась обширная область составов стекол, способных в процессе кристаллизации образовывать мономинеральную пироксеновую фазу [26—43]. Комплексное систематическое исследование пироксенообразования с учетом истории и предыстории процесса с привлечением энергетических, кристаллохимических, кинетических и других критериев ранее не проводилось.

Пироксены представляют собой, по данным А. И. Цветкова [44] и А. А. Хесса [45], диопсид, в котором кальций и маг-

ний полностью, а кремний частично могут быть заменены другими элементами. Пироксены обладают цепочечной структурой, что, исходя из кристаллохимических аспектов Н. В. Белова [8—11] (благодаря простоте кристаллографического мотива и высокой кристаллизационной способности), позволяет интенсифицировать процесс ситаллизации стекол пироксеновых составов. Благодаря удовлетворительной соизмеримости структурных элементов пироксеновая кристаллическая фаза отличается плотностью и компактностью упаковки [8—11]. Это обеспечивает высокие физико-механические, химические и электрические свойства пироксеновому кристаллическому продукту [44].

Исследование велось на основе системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ . Количество и вид добавляемых к исходной системе компонентов выбирались исходя из содержания в недефицитном сырье состава природных пироксенов и пределов возможного изоморфизма [44, 45].

Стеклообразование изучалось в следующих сериях составов:

I серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ; синтезировано 78 составов;

II серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{R}_2\text{O})$ ;  $\text{R}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$ ;  $x = 1; 2; 3; 4; 5; 7; 10$  вес. %; синтезировано 1638 составов;

III серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (y\text{Al}_2\text{O}_3)$ ;  $y = 5; 7; 10$  вес. %; синтезировано 234 состава;

IV серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (z\text{F}_2\text{O}_3)$ ;  $z = 5, 7, 10$  вес. %; синтезировано 234 состава;

V серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$ ;  $x = 5; 7; 10$  вес. %;  $y = 5; 7; 10$  вес. %; синтезировано 702 состава;

VI серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3, z\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ;  $x = 5; 7; 10$  вес. %;  $y = 5; 7; 10$  вес. %;  $z = 5; 7; 10$  вес. %; синтезировано 2106 составов.

Всего синтезировано 4992 серийных состава стекол [26—29]. Изучение стеклообразования в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (\text{R}_2\text{O}, \text{R}_2\text{O}_3)$ , где  $\text{R}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и ее частных системах проводилось с целью установления взаимосвязи между особенностями исходной диаграммы состояния  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  и свойствами простых и усложненных составов стекол, установления общих теоретических закономерностей в процессе стеклообразования, выявления вида и роли ведущих структурных элементов в процессе стеклообразования и изменения некоторых свойств стекол, нахождения областей оптимальных составов стекол, пригодных для ситаллизации.

Для теоретического анализа привлекались энергетические

и кристаллохимические характеристики катионов и комплексов, координационные изменения катионов и другие критерии [6, 7, 11]. Обработка и обобщение результатов исследования стеклообразования показали, что привязка усложненных составов стекол к частной диаграмме состояния  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  принципиально возможна, так как особенности тройной системы (ликвация, твердые растворы пироксенов, температуры плавкости и др.) повторяются в многокомпонентных составах.

В область стеклообразования составов всех серий при  $1450-1500^\circ$  попадает участок центральной части системы, где соотношение  $\text{SiO}_2 : \Sigma \text{CaO} + \text{MgO}$  близко к диоксидовому и сдвинуто в сторону кальциевой составляющей [26—29]. Это дает основание полагать, что ответственными за процесс стеклообразования являются совместно присутствующие катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , обладающие близкими значениями энергетических параметров.

Изучение изменения деформационных свойств серийных составов стекол показало, что температура деформации также зависит от диоксидовой составляющей  $D_m$  ( $D_m = \text{SiO}_2 : \Sigma \text{CaO} + \text{MgO}$ , мол. %). В составах, имеющих  $D_m \approx 1$ , температура деформации стекол повышается на  $100-150^\circ$  по сравнению со стеклами, имеющими другие соотношения указанных окислов [27]. Можно полагать, что деформационные свойства стекол также определяются совместно присутствующими двухвалентными катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , образующими структурные группировки, близкие по составу к диоксиду, и с относительно прочными химическими связями.

Кристаллизационная способность стекол в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (\text{R}_2\text{O}, \text{R}_2\text{O}_3)$  и ее частных системах исследовалась с целью установления взаимосвязи между особенностями диаграммы состояния  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  и видом кристаллизующейся фазы, установления общих закономерностей кристаллизационного процесса пироксеновых составов стекол, выявления роли диоксидовых структурных групп в этом процессе и уточнения областей оптимальных составов стекол, пригодных для ситаллизации.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что во всех сериях составов, проектируемых в центральную часть системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ , образуется пироксеновая фаза [30—43]. В составах, обладающих  $D_m \approx 1$  (центральная часть системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ), наблюдается снижение температуры начала объемной кристаллизации стекол на  $50-100^\circ$ , что указывает на активное формирование в продуктах кри-

сталлизации этих стекол диопсидоподобной фазы. Подтверждением образования мономинеральной кристаллической фазы является наличие одного экзотермического пика на термограммах стекол.

Учитывая, что в процессе направленной кристаллизации стекла огромная роль принадлежит стимуляторам [1], нами подробно исследовано действие различных видов стимуляторов на кристаллизацию стекол области составов, имеющих  $D_m \approx 1$ . Установлено, что общие закономерности процесса, наблюдаемые нами при нестимулированной кристаллизации пироксеновых составов стекол [30—43], повторяются и при стимулированном процессе кристаллизации — независимо от вида стимулирующей добавки во всех случаях в продуктах кристаллизации преобладает диопсидоподобная фаза [46—52].

Действие стимуляторов сказывается только на первом этапе кристаллизационного процесса. В дальнейшем кристаллизация подчиняется законам формирования пироксеновых твердых растворов. На основании систематического исследования стимулированного процесса кристаллизаций пироксеновых составов стекол установлено, что эффективное стимулирующее действие оказывают фториды (для безжелезистых пироксеновых составов) и окись хрома (для железосодержащих составов).

Обобщающая закономерность, полученная при систематическом изучении кристаллизации серийных составов стекол, позволила сделать вывод, что диопсидовые структурные группировки, образовавшиеся в стекле в результате структурного и флуктуационного объединения однотипных групп, претерпевают дальнейшее упорядочение в процессе термообработки стекла и формируются в виде кристаллической пироксеновой фазы.

Весьма существенную роль в кристаллизационном процессе играет ликвация, которая, являясь самостоятельным фазовым процессом, образует микрообласти, обладающие однородными по составу и структуре образованиями [13—18]. Ликвация образует активный раздел фаз. В результате кристаллизационные процессы значительно облегчаются. На основании обобщения полученных закономерностей установлено, что активная ликвация протекает в составах, расположенных в центральной части системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  [33, 36]. Это позволило сделать вывод, что ликвационные области обогащены диопсидовой фазой. Как указывает Н. В. Соломин [19, 20], в ликвационном процессе существенную роль играет поверхностное натяжение. Ликвации пирок-

сеновых составов стекол способствуют повышенные значения поверхностного натяжения окислов:  $MgO$ —520,  $CaO$ —510 *дин/см* [53].

На основании сопоставления результатов экспериментов и обобщений, полученных при исследовании стеклообразования, нестимулированной и стимулированной кристаллизации стекол в сочетании с исследованием ликвации установлено, что на разных этапах обнаруживаются диопсидоподобные (пироксеновые) структурные группировки.

Решающим фактором в процессе образования пироксеновых структурных групп на разных этапах процесса является близость энергетических характеристик совместно присутствующих катионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  и повышенная степень основности расплава. Катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  обладают близкими значениями энергий диссоциации окислов (257 и 222 *ккал*), энергией связи  $Me-O$  (32 и 37 *ккал*), силовых полей (1,78 и 3,3), электроотрицательностей (4,66 и 4,92), величин ионности связей (89 и 88%) [1, 6, 7].

Как указывает Н. В. Белов [8—11], основой различных силикатных структур являются катионы, окруженные анионами кислорода; к ним приспосабливаются отдельные тетраэдры  $SiO_4$  или группировки кремнекислородных тетраэдров различной степени сложности.

Катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , имеющие относительно слабые связи  $Me-O$ , невысокие значения энергии диссоциации окислов и достаточно большую степень ионности связей  $Me-O$  (89 и 88%), легко отщепляют ионы кислорода и сами приобретают основной характер. Электронные пары кислорода присоединяются в координационную сферу кремния с образованием связей преимущественно ковалентного типа (ионность связи в комплексе  $SiO_4$ —48%). В результате происходит интенсивное формирование микрообластей, обогащенных химически однородными группировками пироксенового состава.

Рассмотрение кристаллохимических особенностей этих группировок [8—11] показывает, что ребра кислородного октаэдра  $MgO$  (2,7 Å) соизмеримы с ребрами тетраэдров  $SiO_4$  (2,55—2,7 Å), поэтому образуется метасиликат магния типа энстатита цепочечной структуры.

Образование метасиликата кальция происходит вследствие присоединения к кислородному октаэдру  $CaO$ , ребра которого несоизмеримы с ребрами Si-тетраэдров (3,8 Å против 2,6 Å), диортогрупп ( $Si_2O_7$ ). При этом возникает волластонитовая

цепочка с пироксеноидным структурным звеном. В дальнейшем протекает конденсация указанных цепочечных структур с образованием пироксенового цепочечного структурного мотива.

Рассматривая кинетические условия образования пироксеновых группировок, следует указать, что в областях, обогащенных окислами металлов (кальция и магния), в результате слабых структурных связей уменьшается вязкость, диффузионные процессы и структурные перестройки облегчаются, так как снижаются активационные барьеры на пути образования упорядоченных структурных групп.

Таким образом, в результате сочетания указанных химических и кристаллохимических характеристик катионов и структурных комплексов, входящих в состав пироксенов, а также соответствующих кинетических факторов создаются благоприятные условия для образования пироксеновых структурных групп в расплаве, стекле и продуктах его кристаллизации.

На основании комплексного исследования стеклообразования, кристаллизации и ликвации в сочетании с изучением технологических свойств нами разработаны составы стекол, пригодных для ситаллизации.

С помощью систематического исследования «исторического» [4, 5] развития пироксенообразования в оптимальных составах стекол нами установлена взаимосвязь между видом продуктов взаимодействия компонентов шихты, характером структурных группировок расплава и стекла, составом ликвационных капель и видом кристаллической фазы, формирующейся в ситалле [54—56]. Прослеженные превращения в ряду шихта → расплав → стекло → кристалл → расплав показали, что во всех случаях формируются диопсидоподобные структурные группы различной степени полимеризации и упорядоченности.

Термодинамическими расчетами [57] подтверждена вероятность формирования диопсида в шихте и показано, что из возможных вариантов реакций наиболее термодинамически выгодной является реакция диопсидообразования из метасиликатов кальция и магния.

Экспериментально установлено, что в расплаве сохраняются структурные группировки, характерные для диопсида, образовавшиеся в продуктах взаимодействия компонентов шихты. Высказано предположение о возможном формировании в расплаве новых диопсидоподобных группировок в результате стремления однотипных по составу [23—25], энергетическим [1] и кристаллохимическим характеристикам эле-



менгов диоксидовой структуры к объединению в комплексные структурные группы.

Стремление к формированию диоксидоподобной фазы в шихте, расплаве, ликвационных каплях, стекле и продуктах его кристаллизации объяснено нами ведущей ролью в этих процессах совместно присутствующих двухвалентных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , удовлетворительной соизмеримостью отдельных структурных элементов диоксида (пироксена) [8—11], близостью энергетических характеристик катионов кальция и магния [1], простотой кристаллографического цепочечного структурного мотива пироксена [8—11], повышенной степенью основности расплава и стекла, широким изоморфизмом в ряду пироксенов [44, 45] и благоприятными кинетическими условиями (невысокая вязкость).

Комплексное исследование, проведенное в ряду шихта  $\rightarrow$  расплав  $\rightarrow$  стекло  $\rightarrow$  кристалл  $\rightarrow$  расплав для пироксеновых составов не только подтверждает, но и развивает идеи Н. В. Белова [8—11] о ведущей роли совместно присутствующих крупных ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) и мелких ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) катионов в процессе кристаллизации магмы и показывает, что этим же законам подчиняются твердофазовые процессы, протекающие в шихтах по мере их нагревания, структурные превращения в расплавах и кристаллизующихся стеклах пироксеновых составов.

Для синтеза пироксеновых ситаллов установлена целесообразность совместного введения двухвалентных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и других с близкими энергетическими характеристиками и удовлетворительно соизмеримыми параметрами структурных элементов, образующих простой кристаллографический цепочечный структурный мотив и способных к широкому изоморфному замещению.

Поэтому для синтеза пироксеновых ситаллов могут быть использованы различные нерудные ископаемые, недефицитные, некондиционные сырьевые материалы и отходы промышленности. Поскольку почти все примесные к недефицитному сырью компоненты входят в кристаллическую решетку пироксеновых ситаллов, последние отличаются мономинеральностью, что обеспечивает им высокие физико-химические свойства. В соответствии с этим нами детально исследована роль малых примесей в процессе кристаллизации пироксеновых составов стекол и показано, что наличие малых добавок (менее 1%) снижает температуру кристаллизации стекла на 50—60°. Этот экспериментальный факт показывает, что синтез ситаллов на основе нерудных ископаемых (за счет влия-

ния микропримесей) протекает более интенсивно, чем с применением технических материалов.

На основе проведенного экспериментально-теоретического исследования установлено, что пироксеновые ситаллы могут быть получены при введении в кристаллическую решетку диоксида значительно большего перечня различных элементов и композиций, чем указано в литературе [44, 45]. Решетка диоксида может принять различные редкоземельные элементы; это открывает перспективу для получения пироксеновых ситаллов со специальными свойствами (полупроводники, сегнетодиэлектрики, диэлектрики и др.).

Исследование механизма процесса ситаллизации стекол пироксеновых составов, стимулированных фторидами, показало, что кристаллизационному процессу предшествует активная ликвация, развивающаяся по мере роста температуры. Установлено, что кристаллизация начинается на внутренних поверхностях ликвационных капель. Это подтверждает ранее сделанный вывод, что ликвационные капли обогащены диоксидовой составляющей и в течение предликвационного периода произошло объединение однотипных по составу и структуре групп в укрупненные ликвационные области [33, 36, 67]. В составах, стимулированных хромом, наблюдается эпитаксиальный рост пироксеновой фазы на шпинелидах, являющихся промежуточной фазой [26, 28, 38, 47—49, 51, 66]. В процессе изменения температуры происходят непрерывные структурные превращения диоксидоподобной кристаллической фазы, сопровождающиеся изменением свойств.

Прослеживание изменения комплекса физико-химических свойств кристаллизующихся стекол показало, что на кривых «свойство — температура» имеется два перегиба — первый перегиб соответствует температуре начинающейся кристаллизации стекла, второй перегиб, соответствующий максимальным значениям свойств, сопровождается началом «кристаллохимической разборки» и «дисперсионного распада» пироксенового твердого раствора.

По результатам сопоставления структурных изменений и свойств продуктов ситаллизации стекол разработан рациональный режим варки и термообработки, при котором получен материал с наиболее высокими значениями физико-механических и химических свойств.

На основе разработанной нами схемы физико-химических процессов, протекающих в шихте пироксенового состава, установленной взаимосвязи между явлениями, происходящими в шихте, структурными превращениями в расплаве и ситаллизируемом стекле определены оптимальные условия, при ко-

торых формируется максимальное количество диопсидоподобной (пироксеновой) фазы на разных стадиях процесса пироксенообразования. Установлено, что кристаллизационные процессы в стекле ускоренно протекают в том случае, если соблюдена предварительная выдержка шихты при условиях интенсивного пироксенообразования. Показано, что количество и размеры пироксеновых микроучастков в стекле зависят от температурно-временных условий выдерживания шихты на стадии пироксенообразования, температуры варки и параметров процесса ситаллизации стекла.

Экспериментально установлено, что стекла, выдержанные в процессе начала варки стекла (на стадии интенсивного пироксенообразования в шихте), кристаллизуются при температуре на 40—50° ниже по сравнению со стеклами, синтезированными без предварительной термообработки и в течение более короткого времени (почти в 2 раза быстрее). При этом физико-механические и другие свойства продуктов термообработки этих стекол выше, чем у продуктов термообработки образцов, не прошедших тепловой подготовки.

Таким образом, регулируя образование и развитие пироксеновых структурных группировок на разных стадиях процесса можно управлять кристаллизационными, физико-механическими и другими свойствами стекол пироксеновых составов и продуктов их ситаллизации. Обнаружение пироксеновой фазы в продуктах термообработки шихты указывает на необходимость учета этого явления с целью разработки рациональной технологии получения ситалла.

Установление генетической взаимосвязи между отдельными этапами стекло- и ситаллообразования показало, что можно управлять процессами направленной кристаллизации стекла, изменяя параметры отдельных этапов «тепловой истории» и «предыстории» процесса. Этот факт заслуживает особого внимания и может быть использован, по-видимому, для других систем.

С учетом «тепловой истории» и «предыстории» объемно кристаллизующихся стекол, структурных превращений, соответствующих изменений свойств стекол и продуктов их ситаллизации нами предложена новая рациональная технология изготовления пироксеновых ситаллов, особенностью которой является выдержка шихты на стадии интенсивного пироксенообразования, невысокие температуры варки стекла и его формовки, ускоренный режим ситаллизации и возможность перехода на одностадийную термообработку стекла.

По данным систематического комплексного экспериментально-теоретического исследования нами разработана группа

пироксеновых ситаллов на основе недефицитного сырья с высокой механической прочностью, износостойкостью, химической устойчивостью и диэлектрическими качествами [58—72], которые могут быть широко использованы в различных отраслях народного хозяйства.

### Литература

1. Н. М. Павлушкин. Основы получения ситаллов, ч. 1 и 2. М., 1967.
2. П. У. Макмиллан. Стеклокерамика. М., 1967.
3. А. И. Бережной. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966.
4. В. А. Флоринская. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, стр. 13.
5. В. А. Флоринская. Автореф. докт. дисс. Минск, БГУ, 1966.
6. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 2, М., 1966, стр. 81.
7. Е. В. Ермолаева. Автореф. докт. дисс. М., 1966.
8. Н. В. Белов. Кристаллохимия. М., 1960.
9. Н. В. Белов. Строение стекла. М., 1955, стр. 344.
10. Н. В. Белов. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, стр. 91.
11. Н. В. Белов. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., 1961.
12. В. И. Данилов. Строение и кристаллизация жидкости. Киев, 1956.
13. В. Н. Филипович. В сб.: Стеклообразное состояние, вып. 1, М.—Л., 1963, стр. 9.
14. В. Н. Филипович. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, стр. 13.
15. В. Н. Филипович. Там же, стр. 8.
16. Ф. Я. Галахов. Изв. АН СССР, сер. хим. 1962, № 5, стр. 743.
17. Ф. Я. Галахов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 8, стр. 1377.
18. Ф. Я. Галахов. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, стр. 113.
19. Н. В. Соломин. ДАН СССР, 1948, т. 60, № 1, стр. 93.
20. Н. В. Соломин. Тр. ВНИИС, вып. 33. М., 1953.
21. Е. А. Порай-Кошиц. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.—Л., 1965, стр. 5.
22. Е. А. Порай-Кошиц. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, стр. 7.
23. О. К. Ботвинкин. Там же, стр. 54.
24. А. И. Августаник, И. Т. Синцова. Там же, стр. 388.
25. А. И. Августаник. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, стр. 115.
26. Л. А. Жунина и др. Мат-лы к Всесоюз. совещанию «Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе». Минск, 1965, стр. 26.
27. З. И. Говорушко и др. В сб.: Новые стекла и стекломатериалы. Минск, 1965, стр. 41.
28. Л. А. Жунина и др. В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1967, стр. 153.
29. В. И. Таскаев, Л. А. Жунина. В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1967, вып. 7, стр. 16.
30. Л. А. Жунина и др. В сб.: Стеклообразное состояние, вып. 1. М.—Л., 1963, стр. 178.
31. Л. А. Жунина и др. В сб.: Синтез стекол и силикатных материалов. Минск, 1963, стр. 38.

32. Л. А. Жунина и др. В сб.: Стеклообразное состояние. Минск, т. 3, вып. 4, 1964, стр. 69.
33. И. И. Китайгородский и др. Изв. АН БССР, сер. хим., 1965, № 2, стр. 48.
34. В. Н. Шарай и др. В сб.: Эксперимент в технической минералогии и петрографии. М., 1966, стр. 161.
35. Л. А. Жунина и др. Там же, стр. 309.
36. М. И. Кузьменков, Л. А. Жунина. В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1967, стр. 69.
37. М. И. Кузьменков и др. Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная промышленность», вып. 7. М., 1968, стр. 20.
38. В. Н. Яглов, Л. А. Жунина. В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1967, стр. 166.
39. Л. А. Жунина. Исследование новых стеклообразных систем и стекол на их основе. Мат-лы к Всесоюзн. симпозиуму. Минск, 1967, стр. 54.
40. Н. С. Басова, Л. А. Жунина. Там же стр. 54.
41. Л. А. Жунина. В сб.: Стеклообразные системы и материалы. Рига, 1967, стр. 121.
42. Л. А. Жунина и др. Всесоюзн. совещание по основным направлениям конструирования и технологии изготовления аппаратуры с химически устойчивыми и жаропрочными покрытиями. Тезисы докл. Киев, 1968, стр. 24.
43. В. И. Таскаев и др. Изв. АН БССР, сер. хим., 1968, № 1, стр. 46.
44. А. И. Цветков. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, петрограф. сер. вып. 138, АН СССР, 1951.
45. Н. Н. Hess. Amer. Mineral, 1949, № 34.
46. Л. А. Жунина. Вопросы применения редких металлов в силикатной промышленности. Минск, 1964, стр. 54.
47. В. Н. Яглов, Л. А. Жунина. Изв. АН БССР, сер. хим., 1965, № 2, стр. 127.
48. В. Н. Яглов, Л. А. Жунина. Изв. АН БССР, сер. хим. 1965, № 3, стр. 120.
49. А. К. Бабосова и др. В сб. Новые стекла и стекломатериалы. Минск, 1965, стр. 115.
50. Л. А. Жунина, В. Н. Шарай. Изв. АН БССР, сер. хим. 1967, № 1, стр. 56.
51. Л. А. Жунина, В. Н. Яглов. В сб.: Методы измерения теплового расширения стекол и спаиваемых с ними металлов. Л., 1967, стр. 167.
52. Л. А. Жунина и др. Изв. АН БССР, сер. хим. 1968, № 2, стр. 65.
53. А. А. Аппен. Расчет свойств силикатных стекол. Вильнюс, 1963, стр. 10.
54. Л. А. Жунина и др. Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1968, т. 4, № 11, стр. 2048; 1970, т. 6, № 1, стр. 164.
55. Н. С. Басова и др. Изв. АН БССР, сер. хим. 1967, № 4, стр. 63.
56. Л. А. Жунина. В сб.: Химия, технология и история стекла и керамики. Минск, 1960, стр. 3.
57. В. И. Бабушкин и др. Термодинамика силикатов. М., 1965, стр. 60.
58. Л. А. Жунина и др. В сб.: Химия и химическая технология силикатных материалов, вып. 82. Минск, 1960, стр. 79.
59. Л. А. Жунина и др. В сб.: Стекло и силикатные материалы. Минск, 1962, стр. 100.
60. Л. А. Жунина и др. В сб.: Стекло и силикатные материалы. Минск, 1962, стр. 119.

61. Л. А. Жунина и др. В сб.: Синтез стекол и силикатных материалов. Минск, 1963, стр. 55.
62. Л. А. Жунина, В. Д. Мазуренко. «Промышленность Белоруссии», 1965, № 2, стр. 12.
63. Л. А. Жунина, В. Д. Мазуренко. Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная, ситалловая, шлакоситалловая промышленность», вып. 2. М., 1965, стр. 13.
64. Н. С. Баронецкий и др. В сб.: Новые стекла и стекломатериалы. Минск, 1965, стр. 139.
65. Л. А. Жунина и др. Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная промышленность», вып. 3, М., 1966, стр. 5.
66. Л. А. Жунина, В. Н. Яглов. Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная промышленность», вып. 4, М., 1966, стр. 14.
67. Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков. Всесоюзн. отраслевое науч.-техн. совещание по развитию и применению эмалированного и керамического химического оборудования. Тезисы докл. Киев, 1966, стр. 125.
68. В. Н. Шарай и др. В сб.: Эксперимент в технической минералогии и петрографии. М., 1966, стр. 161.
69. Л. А. Жунина и др. Там же, стр. 309.
70. Л. А. Жунина, Л. Б. Руцкая. Изв. вузов, сер. хим., 1967, т. 10, вып. 2, стр. 207.
71. З. И. Говорушко и др. Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная промышленность», вып. 5, М., 1967, стр. 3.
72. Л. А. Жунина, В. И. Таскаев. «Промышленность Белоруссии», 1968, № 3, стр. 39.