

-рационального осуществления плавного перехода по тепло - вому режиму от одной толщины ленты стекла к другой. Для этого, например, необходимо на основании возможностей флоат- ванны правильно сформулировать стратегию изменения скорости выработки ленты стекла по времени $V(t)$ или ее толщины по времени $\delta(t)$, или того и другого вместе и в соответствии с этим вводить данные по $V(t)$ и $\delta(t)$ в блоки "А" "Б", "В".

Разработанный алгоритм АСУ тепловым режимом лера отжига рекомендован для внедрения в производство Борском стекловоду им. А.М.Горького.

Л и т е р а т у р а

1. Дудников Е.Г. Основы автоматического регулирования тепловых процессов. М., 1956.
2. Вознесенский В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. М., 1974.
3. Барабанов Н.Н. и др. Полуавтоматический нагревательный полярископ-поляриметр для контроля остаточных и временных термических напряжений в стеклах. - Стекло и керамика, 1976, с. 12-14.
4. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., 1965.
5. Box E.P., Behnken D.W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables - Technometrics, 1960, 2, N 4.
6. Вознесенский В.А., Ковальчук А.Ф. Принятие решений по статистическим моделям. М., 1978.

УДК 666.1.541.6

Л.А.Жунина

ПУТИ НАПРАВЛЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ПИРОКСЕНОВЫХ СИСТЕМАХ

Направленное минералообразование в пироксеновых системах складывается из комплексного сочетания многих физико-химических явлений и процессов, протекающих в системе под влиянием внешних факторов [1, 2]. Отдельные вопросы минералообразования изложены в литературе [1-19]. Однако обобщение и анализ роли важнейших факторов, определяющих процесс в пироксенах, практически отсутствуют.

В настоящей работе нами сделана попытка проанализировать основные факторы, определяющие процессы направленного минералообразования в пироксеновых системах и наметить пути управления этими процессами на протяжении всего цикла получения пироксенового ситалла.

Проектирование минеральной фазы и состава кристаллизующейся системы является важнейшим этапом в процессе минералообразования. Для получения ситаллов с повышенными прочностными показателями и высокой химической устойчивостью нами выбран в качестве основы диопсид $\text{CaMg} [\text{Si}_2\text{O}_6]$, в котором изоморфно замещались в катионной подрешетке частично Ca^{2+} и Mg^{2+} . Для выбора компонентов, способных к изоморфному замещению и повышающих физико-химические свойства минерала, нами рассмотрены составы и пределы изоморфизма в природных пироксенах [14-19]. Так, в природных минералах: геденбергите $\text{CaFe}^{2+} [\text{Si}_2\text{O}_6]$, эгирине-авгите $(\text{NaCa}) (\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al}) [\text{Si}_2\text{O}_6]$, сподумене $\text{LiAl} [\text{Si}_2\text{O}_6]$, жадеите $\text{NaAl} [\text{Si}_2\text{O}_6]$, пижоните $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+} \text{Ca}) (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) [\text{Si}_2\text{O}_6]$ - имеет место сложный изоморфизм в катионной подрешетке между Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Li^+ , Na^+ в широких пределах составов [14]. В авгите $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Al}) [(\text{SiAl})\text{O}_6]$, фассаите $\text{Ca}_x (\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}) (\text{SiAl})\text{O}_6$ изоморфизм реализуется как в катионной, так и в анионной подрешетках, что делает эту замену весьма сложной. Все природные пироксены обладают цепочным структурным мотивом, нерастворимы в HCl , имеют твердость 5,5.

С целью получения искусственных пироксенов в более широком диапазоне составов и видов изоморфно замещающих компонентов нами в области диопсидовых составов, содержащих Al_2O_3 , Na_2O , вводились ZnO , ZrO_2 , SrO , SnO_2 и др. [2]. При разных вариантах термообработки стекла ($750-950^\circ\text{C}$, 2-4 ч) вышеуказанные компоненты образуют самостоятельные фазы (титанаты циркония и стронция, ганит, касситерит и др.) раньше и при более низких температурах ($700-750^\circ\text{C}$) по сравнению с пироксеном ($950-1000^\circ\text{C}$). Они не входят изоморфно в кристаллическую решетку пироксена, но, образуя самостоятельные фазы, обеспечивают каталитическое действие пироксенообразования. В связи с этим нами как изоморфные компоненты использовались Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O [2].

В качестве стимуляторов кристаллизации вводили в железосодержащие составы Cr_2O_3 , в остальные - Tl_2O_2 или

F_2 . Действие стимуляторов кристаллизации в пироксеновых системах очень сложно и механизм их влияния различен [2].

Cr_2O_3 (0,8–0,9 мас.%) интенсивно ускоряет кристаллизацию железосодержащих (4–8 мас.% Fe_2O_3) составов, поскольку образует легко формирующиеся шпинелиды типа хромпикотита, активно катализирующие процесс пироксенообразования. Шпинелиды образуют твердые растворы сложного состава с пироксеном [2]. В данном случае имеет место твердофазовая катализация пироксенообразования. Составы, не содержащие железа, при введении Cr_2O_3 объемно не кристаллизуются.

Каталитическое действие фторидов (3–5 мас.%) проявляется в интенсификации фазового разделения кристаллизующейся системы [2]. Установлено, что ликвационные области обогащены пироксеновой составляющей. Вероятно, на поверхностях раздела фаз образуются микрокристаллики фторидов (кальция, натрия и др.), инициирующие выделение пироксеновой фазы по эпитаксиальному механизму.

TiO_2 (8±1,2 мас.%) вызывает мелкодисперсную ликвацию. Ликвационные области, очевидно, обогащены титанатами магния, циркония, стронция и другими, которые при 650–750°C выделяются в виде мельчайших кристалликов, катализирующих выделение пироксена.

Обоснование выбора вида сырья материалов для получения ситаллов заданных составов должно производиться с помощью термодинамического анализа [2, 20, 21], который позволяет установить, между какими компонентами наибольшая вероятность образования желаемой фазы. Показано, что из карбонатов кальция и магния, а также песка процесс диоксидообразования является более термодинамически выгодным, чем из других сырьевых материалов.

В продуктах взаимодействия компонентов при термообработке шихты, составленной в соответствии с петрохимическими расчетами и из соответствующих видов сырьевых материалов, выделяется в процессе твердофазовых реакций пироксен [2, 21]. С целью обогащения расплава и стекла пироксеновыми неоднородностями технологического характера целесообразно производить термообработку шихт при 1100–1200°C в течение 2 ч.

Синтез стекол пироксеновых составов должен проводиться при температурах, не превышающих 1460–1480°C, в течение 2–3 ч, во избежание разрушения пироксеновых структурных комплексов, образовавшихся в продуктах взаимодействия компонентов шихты [2, 21]. Существенна роль характера

газовой среды. Для пироксеновых составов желательное соблюдение окислительного потенциала [22-23] варки стекла, обеспечивающего интенсивное образование шпинелидов - активных стимуляторов кристаллизации пироксеновой фазы. Поскольку при окислительном потенциале создаются благоприятные условия для роста координации структурных единиц [17], происходит увеличение прочности минеральной фазы.

Термообработка стекол пироксеновых составов должна производиться по ускоренным режимам при невысоких температурах (750-950°С, 2-3 ч) с целью сохранения технологических неоднородностей, образовавшихся в процессе термообработки шихты и сохранившихся в расплаве и стекле, и обеспечения выделения новообразований пироксенового состава.

Таким образом, для обеспечения направленного минералообразования в пироксеновых системах следует осуществлять соответственно подготовку структуры - "выращивать" в шихте, сохранять и развивать на дальнейшем этапе ситаллообразования пироксеновую фазу заданного состава.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин И.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.
3. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М., 1967.
4. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966.
5. Шлакоситаллы. Сб. Киев, 1969.
6. Научно-технический прогноз по направлению "Перспективы создания и применения неорганических материалов типа шлакоситаллов". М., 1970.
7. Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974.
8. Шлакоситаллы. М., 1970.
9. Шлакоситаллы в строительстве. М., 1972.
10. Сулейменов С. Стекла и стеклокристаллические материалы из горных пород Казахстана. Алма-Ата, 1969.
11. Электротермические фосфорные шлаки - сырье для получения стеклокристаллических материалов. Алма-Ата, 1976.
12. Исследования в области синтеза и производства новых стекол и ситаллов. М., 1975.
13. Мананков А.В. и др. Экспериментальное исследование условий кристаллизации петругрических расплавов и стекол. Томск, 1976.
14. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. 1965, 2; 1966. 5.
15. Цветков А.И. Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов. Тр. ин-та геологических наук. Петрографическ. сер., вып. 138, 1951, № 41.
16. Белов Н.В.

Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., 1961.
 17. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1966. 18. Добренцов Н.Л. и др. Породообразующие пироксены. М., 1971. 19. Брегг У., Кларингбул Г. Кристаллическая структура минералов. М., 1967. 20. Бабушкин В.И. и др. Термодинамика силикатов. М. 1965. 21. Басова Н.С. Исследование пироксенообразования на разных стадиях процесса получения железосодержащих пироксеновых ситаллов. Автореф. канд. дис. Минск, 1968. 22. Костюнин Ю.М. и др. Разработка режима ситаллизации шлакосодержащих стекол на основе магнезиального доменного шлака. - Стекло и керамика, № 8, 1975. 23. Дашинский Л.Г. и др. Исследование процессов стеклообразования в железосодержащей шлаковой шихте. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. вып. 5, Минск, 1976.

УДК 666.325

Л.А.Жунина, С.Е.Баранцева, Н.М.Журавков

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ВЫСОКИМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И ПРОЧНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Развитие современного приборостроения, вычислительной техники, электроники, техники сверхвысоких частот идет по пути дальнейшего уменьшения габаритов и веса аппаратуры, снижения потребляемой мощности, увеличения прочности и надежности устройств, стабильности параметров. Особенно большое значение приобрели исследования в области применения ситаллов в радиотехнической и электронной промышленности в качестве диэлектриков [1, 2].

Известен ряд ситаллов, полученных на основе стекол различных систем и нашедших применение в вышеуказанных областях. К ним относятся ситаллы с малым коэффициентом линейного расширения на основе кордиерита, β -эвкрипитита, β - сподумена, алюмотитаната; высокотермостойкие ситаллы на основе сподумена и β - эвкрипитита; радиопрозрачные ситаллы на основе цельзиановой, сподуменовой и кордиеритовой систем; твердых растворов ($\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_2\text{TiO}_7$) с добавками различных компонентов, а также на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$ [1, 3-6].

Система $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ из всех систем типа $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ (где RO -