

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи
УДК 666.11:546.815

КОДИРОВ АБДУРАХМОН АБДУГАППАРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА КВАРЦ -СЕРИЦИТ СОДЕРЖАЩЕГО
СИТАЛЛА ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность: 5А 522413 – Химическая технология керамики
и огнеупорных материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Научный руководитель

д.х.н., проф. Исмаатов А.А.

Научный консультант

д.т.н., проф. Арипова М.Х.

Диссертация рассмотрена на заседании
кафедры "Технология силикатных
материалов и редких благородных металлов"
и рекомендовано к защите
" ___ " _____ 2012г.

Заведующий кафедрой

д.т.н., проф. Арипова М. Х.

Допущено к защите

" ___ " _____ 2012г.

Заведующий отделом
магистратуры

к.т.н., доц. Мухамедов.К.Г

ТАШКЕНТ-2012

Оглавление	Стр.
Введение	3
Глава 1. Литературный обзор.	
1.1. Современное состояние разработок технического стеклокристаллического материала.	5
1.2. Технология получения ситаллов.	13
1.3. Возможности применения ситаллов.	27
Глава 2. Методы исследования.	
2.1 Методы исследования и аппаратура.	31
Глава 3. Экспериментальная часть.	
3.1 Исследование физико-технических свойств и структуры фарфорового камня.	34
3.2 Синтез стекол на основе кварц-серицитового фарфорового камня.	37
3.3 Исследование физико-технических свойств стекол на основе кварц-серицитового фарфорового камня.	41
3.4 Исследование кристаллизационной способности синтезированных стекол.	43
Глава 4. Исследование физико-технических свойств стеклокристаллических материалов.	
4.1 Исследование структуры синтезированных ситаллов.	49
4.2 Выбор оптимального состава ситаллов технического назначения.	56
Глава 5. Технологическая схема. Получение ситаллов технического назначения.	58
Выводы.	61
Список использованной литературы.	63
Список опубликованных работ.	71

ВВЕДЕНИЕ

Развивающиеся отрасли - химическая, металлургическая, строительная, автомобильная и другие виды промышленности Республики Узбекистан требуют значительного количества особо прочных, износостойчивых, жаропрочных и кислотоупорных материалов. Широкое использование при производстве технических и строительных материалов Узбекистана местных сырьевых ресурсов, к которым относятся широко распространенные в Республике горные (базальт, диабаз, кварц, фарфоровые камни, полевой шпат и другие.) и осадочные (глина, лесс, бентонит, каолин, боксит и другие.) породы, а также различные отходы промышленности (кости крупного и мелкого рогатого скота), является основным фактором экономического и социального развития Узбекистана [1].

В книге И.А. Каримова «Узбекистан на пороге независимости» указывается, что «Узбекистан располагает огромным неиспользованным потенциалом, богатыми минерально-сырьевыми ресурсами, ... основная часть которых (около 90%) в виде сырья поставляется за пределы Республики» [2].

Актуальность работы. Согласно Государственной программе “Год малого бизнеса и частного предпринимательства” принятой 7.02.2011г. в Республике Узбекистан создаются широкие возможности для развития малого бизнеса и частного предпринимательства в отраслях промышленности и организации высокотехнологичных современных производств, стимулирование в производство инновационных технологий. В связи с этим очень актуальны на сегодняшний день разработки в областях производства технических ситаллов на основе местных сырьевых ресурсов для модернизации и усовершенствования действующих производств в текстильной промышленности и машиностроении.

Объектом исследования являлось местное сырьё – Байнаксайский кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит Дехканабадского

месторождения, сода, зола из костей крупного рогатого скота, стекло и стеклокристаллический материал на основе местных сырьевых материалов.

Цель работы – проектирование и синтез стекол и стеклокристаллических материалов, разработка состава и технологии получения стеклокристаллических материалов с высокими физико-механическими свойствами - высокой прочностью и стойкостью к истиранию.

Методы исследования – кристаллооптический, рентгенографический, электронно-микроскопический и др.

Научная новизна:

- Исследована возможность применения кварц-серицитового фарфорового камня для получения стекла и стеклокристаллических материалов.

- Выявлены закономерности зависимости физико-технических свойств стекол на основе нетрадиционного сырья – фарфорового камня.

- Выявлены условия кристаллизационной способности синтезированных стекол.

- Установлено, что кристаллизация синтезированных стекол происходит за счет спонтанной тонкокристаллической кристаллизации без катализатора.

Практическая ценность – на основе кварц-серицитового фарфорового камня синтезированы составы стекол и ситаллов технического назначения, разработаны составы и технологические параметры получения стеклокристаллических материалов, определены оптимальные составы и технологические параметры получения стеклокристаллических материалов с высокими прочностными характеристиками и стойкостью к истиранию.

Область применения – строительная, химическая, машиностроительная, горнодобывающая, нефтехимическая, техническая.

Апробация работы – результаты диссертационной работы докладывались на XXI – научно технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата ТХТИ «Умидли кимегарлар-2012» и на межвузовской конференции «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук» -2012.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложена на 70 страницах, иллюстрируется 9 рисунками, 13 таблицами. Включает введение, 5 глав, выводов и списка использованной литературы из 87 наименований.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1 Современное состояние в области разработок технического стеклокристаллического материала.

В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к увеличению выпуска новых перспективных и высокотехнологических видов стеклокристаллических материалов с высокими физико – химическими свойствами. Разработанные и находящие широкое применение технические ситаллы обладают широким диапазоном специфических свойств, однако остаются сравнительно дорогостоящими и энергоемкими материалами. В связи с высокой стоимостью сырья для производства технических ситаллов актуальным является разработка составов и технологии получения износостойких ситаллов на основе природного недефицитного местного сырья [3].

Развитие строительства постоянно связано также с применением принципиально новых строительных материалов на базе ситаллов. Большой удельный объём в строительстве занимают облицовочные материалы и стекломрамор для настила полов [4].

Миллионы лет назад огненная лава, выброшенная на поверхность земли в виде стекловидной массы, застывая при разных условиях, превращалась в естественные камни - граниты, трахиты, вулканический пепел и другие. Этот процесс протекал стихийно, поэтому по своим свойствам различные камни резко отличаются друг от друга. В дальнейшем ученые нашли пути управления процессами кристаллизации расплавов, в частности, стекла, и разработали технологию получения так называемых ситаллов, позволяющую превращать стекло в прочнейший материал [4]. В 1950х гг. директор отделения фундаментальных исследований по химии компании «Дау Корнинг» в Нью-Йорке Дональд Стукей открыл способ стимулирования процесса кристаллизации стекла с целью получения новых ценных материалов из «расстеклованной массы». С этого времени процесс

кристаллизации стекла, известный как самопроизвольный (или спонтанный) и приносивший большие потери на производстве, стал управляемым и направленным. В 1953 году Дональд Стукей опубликовал статью о механизированном производстве новых материалов, и уже в 1957 году он получил ряд патентов на их изготовление. Первое официальное сообщение о создании новой отрасли по превращению стекла в тонкокристаллическую «стеклокерамику» было сделано фирмой «Дау Корнинг» 23 мая 1957 г [5].

Новый материал, названный «пирокерам», по существу представляет собой кристаллический материал, полученный из незакристаллизованного стекла. Метод получения нового материала заключался в следующем: шихта, содержащая один или несколько ядрообразующих веществ (нуклеаторов), подвергалась плавлению, затем выработке и охлаждению. Соответствующая тепловая обработка изготовленного изделия вызывала образование ядрообразующих зародышей в виде миллиардов субмикроскопических кристаллов в 1 мм³ пирокерама. Каждый такой кристаллит становился центром роста кристаллов при дальнейшем нагревании. Благодаря разнообразию химического состава исходных стекол и методов тепловой обработки пирокерам обладал разными свойствами. В связи с исследованиями в области новых материалов рождалась новая терминология и обсуждалась пригодность давно известных терминов применительно к изучаемым материалам и технологиям их изготовления. В ходе первых работ по стеклокристаллическим материалам многие исследователи давали им свои местные, «фирменные», названия. Например, фирма «Дау Корнинг» дала этому материалу название «пирокерам». Затем были выпущены его модификации под названиями «пирофлам», «центура», «фотокерам» и другие. В Англии использовались названия «пиросил», «слагцерам». В Польше в зависимости от технологии изготовления - «силитал», «квазикерам», «шлаковый квазикерам». В бывших странах СНГ подобные силикатные поликристаллические материалы получили названия «ситаллы»

или «шлакоситаллы». Помимо общности технологий производства, эти материалы объединяло еще и особое сочетание стеклообразной и кристаллической фаз, а также химическая кремнекислородная природа [3].

Ситаллы представляют собой стеклокристаллические (микроструктурные) материалы, получаемые путем направленной (катализируемой) кристаллизации стекол специальных составов, протекающей в объеме заранее отформованного изделия. Ситаллы состоят из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределенных в стекловидной фазе [6].

Главная особенность ситаллов - тонкозернистая равномерная стеклокристаллическая структура, обуславливающая сочетание высокой твердости и механической прочности с отличными электроизоляционными свойствами, высокой температурой размягчения, хорошей термической и химической стойкостью. В ситаллах, изготовленных из светочувствительных стекол, получают непрозрачные белые или цветные трехмерные изображения. Различная растворимость кристаллической и прозрачной стекловидной фаз открывает возможности получения выпуклого изображения и производства из фотоситаллов технических изделий с сеткой прецизионно выполненных отверстий любого сечения [3].

Термическая устойчивость ситаллов обеспечивается очень небольшими, а иногда и отрицательными (от $-7 \cdot 10^{-7}$ до $+3 \cdot 10^{-7}$) коэффициентами термического расширения. Оптическое кварцевое стекло может быть заменено прозрачными ситаллами, которые имеют перед ним то преимущество, что в силу малых коэффициентов теплового расширения они нечувствительны к тепловым ударам. Прозрачность связана с размером кристаллов, меньшим длины полуволны видимого света (сотые доли $\mu\text{м}$), и близостью показателей их преломления к стекловидной фазе. Светочувствительные стекла и фотоситаллы находят широкое применение в микроэлектронике, ракетной технике, космосе, оптике, полиграфии и

бытовых приборах. Так, из фоточувствительного стекла получены матрицы для газоразрядных приборов, фотокерам для изготовления плат печатного монтажа, из фотоситалла - перфорированные диски, применяемые в катодно-лучевых трубках и так дале [7].

Оценка пригодности шлаков и горных пород для этих целей наиболее просто и эффективно осуществляется петрографическими методами по их минеральному составу. Не последнюю роль играют знания петрохимических особенностей и использование возможностей методов петрохимических пересчетов.

Ситаллы подразделяются на фотоситаллы, термоситаллы и шлакоситаллы. В отличие от обычных стекол, свойства которого определяются в основном его химическим составом, для ситаллов решающее значение имеет структура и фазовый состав. Причина ценных свойств ситаллов заключается в их исключительной мелкозернистости, почти идеальной поликристаллической структуре. Свойств ситаллов изотропны. В них совершенно отсутствует вязкая пористость. Усадка материала при его переработке незначительна. Большая абразивная стойкость делает их малочувствительными к поверхностным дефектам. Плотность ситаллов лежит в пределах 2400-2950 кг/м³, прочность при изгибе – 70-350 МПа, временное сопротивление – 112-161 МПа, сопротивление сжатию – 7000-2000 МПа. Модуль упругости 84 – 141 ГПа. Прочность ситаллов зависит от температуры. Твердость их близка к твердости закаленной стали (V - 7000-10500 МПа). Они весьма износостойки ($f_{тр} = 0,07-0,19$). Коэффициент линейного расширения лежит в пределах $(7-300) \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ $t = 50-900^\circ\text{C}$. По теплопроводности ситаллы в результате повышенной плотности превосходят стекла. Термостойкость высокая $^\circ\text{C}$. Применение ситаллов определяется их свойствами [8].

Высокопрочные ситаллы получают главным образом на основе стекол систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (кордиеритовые составы) и $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

(нефелиновые составы). Для первых инициатором кристаллизации служит TiO_2 ; $s_{изг}$ для них 240-350 МПа. Ситаллы нефелиновых составов после упрочнения ионообменной обработкой в расплавление. Солях К имеют $s_{изг}$ 1370 МПа. Области применения высокопрочных ситаллы авиастроение, обтекатели антенн, радиоэлектроника [9].

Оптически прозрачные термостойкие и радиопрозрачные химически стойкие ситаллы получают на основе стекол системы $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ (сподумено-эвкриптитовые составы); инициатор кристаллизации $-TiO_2$. В оптически прозрачных ситаллы размер кристаллов не превышает длины полуволны видимого света. ситаллы, содержащие в качестве основных кристаллические фаз эвкрипит ($Li_2O*Al_2O_3*2SiO_2$) или сподумен ($Li_2O*Al_2O_4*4SiO_2$), имеют, кроме того, температурные коэффициента расширения, близкие к нулю, и иногда даже отрицательные-до $-5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Области применения -космическая и лазерная техника, астрооптика. Введение в состав таких ситаллы активаторов люминесценции и спед. добавок позволяет применять их в солнечных батареях [10].

Износостойкие и химически стойкие ситаллы получают на основе стекол $CaO-MgO-SiO_2$ (пироксеновые составы); инициаторы кристаллизации фторид или оксид хрома. Отличаются высокой износостойкостью (истираемость $0,001 \text{ г/см}^2$) и стойкостью в различных химических средах. Применяются в текстильной, химической, автомобильной промышленности, буровой и горнодобывающей технике [11].

Фотоситаллы обычно получают на основе стекол системы $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ со светочувствительными добавками (соединение Al , Ag , Cu), которые под действием УФ облучения и дальнейшей тепловой обработки стекла способствуют его избират. кристаллизации. Находят применение в микроэлектронике, ракетной и космические, технике, оптике, полиграфии как светочувствительными материалы (например, для изготовления оптических, печатных плат, в качестве светофильтров) [12].

Слюдоситаллы получают на основе стекол системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-F$ (фторфлогопитовые, фтор-рихтеритовые, фторамфиболовые составы). Сочетают высокие механические и электрические свойства с хорошей механической обрабатываемостью их можно резать, сверлить, фрезеровать, шлифовать. Применяются в машиностроении для изготовления деталей, подвергающихся трению и износу, а также в качестве материала для деталей сложной конфигурации [13].

Биоситаллы получают обычно на основе стекол системы $CaO - MgO - SiO_2 - P_2O_5$ (апатито-волластонитовые составы). Высокая механическая прочность, биологическая совместимость с тканями организма позволяют использовать их в медицине для зубных и костных протезов [14].

Фосфорный ангидрид. P_2O_5 является единственным представителем классических стеклообразователей, выступающим в роли ускорителя кристаллизации [15]. Фосфорный ангидрид можно вводить в составы стекол через разный фосфорсодержащие соединения, например двухзамещенный фосфорнокислый аммоний $(NH_4)_2HPO_4$, фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, фосфориты- природный минералы, состоящие в основном из фосфатов кальция, и другие [16].

Известно, что фосфорный ангидрид применяют для получения глушенных стекол, где, как считают, он выделяется в виде микрокристаллов фосфорнокислых солей кальция, бария, свинца, цинка и, возможно, способствует выделению кристобалита.[17] Изменение концентрации этого глушителя позволяет широко регулировать степень глушения – от сильной (добавка 7-8 % P_2O_5) до средней (4-6 % P_2O_5) и слабой (3-3.5 % P_2O_5). Из практики получения глушенных стекол известно, что наиболее эффективно глушение P_2O_5 цинксодержащих стекол [18].

При анализе механизма действия P_2O_5 в качестве катализатора кристаллизации высказывается мнение о том, что он способствует разделению системы на две жидкие фазы. Встраиваясь в стеклообразующую

сетку, P_2O_5 создает условия разрыва связей Si-O-Si, поскольку требование электронейтральности определяет двойную связь иона фосфора с кислородом [19]. Такое изменение связей в стеклообразующей сетке способствует выделению фосфорсодержащих группировок при подходящих температурных условиях еще на стадии расплава. Количество P_2O_5 – катализатора колеблется в пределах 0,5 – 6 %, а обычно составляет 3 % [20].

Макмиллан и Партридж успешно использовали этот катализатор для кристаллизации многих стекол в системах $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, $Li_2O - MgO - SiO_2$, $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, $Li_2O - ZnO - SiO_2$. Начальное фазовое разделение происходит, затем при повторном нагревании сферические частицы растут, что отчетливо показывают электронно – микроскопические снимки. На этой низкотемпературной стадии термообработки рентгенофазовый анализ не обнаруживает кристаллов; следовательно, ликвационная фаза как и маточное стекло, является аморфной [21]. В процессе кристаллизации разных стекол обнаружено, что стремление к расслоению подавляется, если стекло содержит наряду с P_2O_5 также и значительное количество Al_2O_3 . Этот эффект объясняют также с позиций электронейтральности. Одновременное встраивание в сетку стекла катионов P^{5+} и Al^{3+} создает условия компенсации зарядов, как это показано на схеме Макмиллана. Таким образом, возможно создание устойчивой группировки, которая к тому же содержит катионы близких размеров ($Al^{3+} - 0,50 \text{ \AA}$, $P^{5+} - 0,34 \text{ \AA}$). Дополнительный довод в пользу стабильности подобной группировки состоит в том, что структуры ортофосфата алюминия и кристобалита близки [22].

Ситаллоцементы, получаемые на основе стекол системы $PbO-ZnO-V_2O_5 - SiO_2$, имеют очень низкий коэффициент теплового расширения $(4-10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; применяются для спаивания стеклодеталей цветных кинескопов и электроннолучевых трубок, герметизации полупроводниковых приборов, в производстве жидкокристаллических индикаторов в микроэлектронике. Перспективно также использование таких ситаллов в качестве

стеклокристаллических покрытий (стеклоэмалей), наносимых на поверхность различных металлов (W, Mo, Nb, Ta, их сплавов различных видов стали) с целью защиты их от коррозии, окисления и износа при обычных и повышенных температурах. Отличаются повышенной термо- и жаростойкостью, устойчивостью к истиранию, высокой механической и электрической прочностью. Применяются в качестве покрытий для деталей дизелей, газотурбинных установок, атомных реакторов, авиационных приборов, электронагревательных элементов [23].

Ситаллы со специальными электрическими свойствами получают на основе стекол систем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CoO-Na}_2\text{O-SiO}_2$. Характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью (240-1370) и низким коэффициентом диэлектрических потерь (1,5-3,2). Используются для изготовления низкочастотных конденсаторов большой емкости, пьезоэлементов и других [24]. Разработаны полупроводниковые, ферромагнитные, ферроэлектрические, сегнетоэлектрические ситаллы с различным сочетанием электрических свойств. Ситаллы на основе стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ имеют очень низкий $\text{tg } \alpha$ ($3 \cdot 10^{-4}$ при 25°C и 10^4 МГц), ситаллы на основе метаниобата Pb- высокую диэлектрическую проницаемость (ϵ 1000-2000). На основе стекол $\text{V}_2\text{O}_3\text{-BaO-Fe}_2\text{O}_3$ получены ситаллы с одно и многодоменной структурой с размером доменов ~ 500 нм [25]. К группе строительных ситаллы относят шлако-, золо-, петроситаллы, получаемые с использованием шлаков черной и цветной металлургии, зол, горных пород. В зависимости от химических составов используемых отходов, определяющих вид доминирующей кристаллические фазы, подразделяются на волластонитовые, пироксеновые (инициаторы кристаллизации оксиды Cr, Ti, Fe, фториды), мелилитовые (система $\text{CaO-MgO-2Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, инициатор кристаллизации оксид Cr), пироксен авгитовые и геденбергитовые (система $\text{CaO - MgO - Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), форстеритовые (система CaO-MgO-SiO_2) и эгириновые ($\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

ситаллы[26]. Они имеют высокие прочностные характеристики ($\sigma_{изг}$ 100-180 МПа), высокую микротвердость (8500-9000 МПа), относительно низкую истираемость (0,05 г/см²), высокую стойкость к химическим и термическим, воздействиям. Применяются в строительстве, горнодобывающей, химические и других отраслях промышленности [27].

1.2. Технология получения ситаллов

Получают ситаллы и изделия из них главным образом с использованием стекольной и керамической технологии, иногда по химическому способу. Наиболее распространена так называемая стекольная технология, включающая варку стекла из шихты, формование изделий (прессование, прокатка, центробежное литье) и термическую обработку. Последняя стадия обеспечивает кристаллизацию стекла вследствие введения в стекольную массу специально инициаторов каталитической добавок - оксидов Ti, Cr, Ni, Fe, фторидов, сульфидов, металлов платиновой группы, а также вследствие склонности стекол к ликвации, способствующей образованию поверхности раздела фаз и приближающей химический состав микрообластей к составу будущих кристаллов[28]. Термическую обработку осуществляют обычно по двухступенчатому режиму; температура первой ступени лежит в области температуры размягчения стекла и соответствует максимальной скорости зарождения центров кристаллизации, при температуре второй ступени происходит выделение кристаллов ведущей фазы, определяющей основные свойства ситаллы [29].

По керамической (порошковой) технологии получения ситаллы из расплава стекла вначале получают гранулят, который измельчают и сушат, после чего в него добавляют термопластичную связку и из образовавшейся массы прессованием или шликерным литьем формируют изделия. Затем их спекают при высокой температуре с одновременной кристаллизацией. По сравнению с керамикой аналогичного состава спеченные ситаллы характеризуются более низкими температурами обжига и расширенным

интервалом спекания. Порошковая технология позволяет получать из ситаллы термически стойкие изделия сложной конфигурации и малых размеров [30].

По химическому способу ситаллы получают главным образом по золь-гель технологии, в основе которой лежит низкотемпературный синтез (посредством реакций гидролиза и конденсации) металлоорганические соединения элементов, составляющих стекло, при температуре ниже температуры плавления стекольной шихты. Этот метод позволяет получать ситаллы на основе составов, не склонных к стеклообразованию, обеспечивает получение стекол высокой чистоты и однородности, что резко улучшает свойства ситаллы, синтезируемых на их основе [31].

Главной в технологии ситаллов является двухстадийная термообработка. Первая стадия - образования центров кристаллизации - осуществляется для большинства составов шихт выдержкой при температуре, оптимальной для этого процесса. Для фотоситаллов изделия после отжига облучают ультрафиолетовыми, рентгеновскими или γ -лучами. Проявление скрытого изображения происходит при нагревании стекол в интервале между температурой размягчения и отжига в течение 8 - 60 мин. Далее термообработка продолжается при более высоких температурах для завершения процесса кристаллизации и получения ситалла. На второй стадии изделия отжигают при температуре, наиболее благоприятной для роста кристаллов [32].

Жаропрочность, электропроводность, механическая прочность зависят не только от свойств фаз, но в большей степени от структуры и потому не являются аддитивными. Плотная микроструктура обеспечивает высокую твердость и сопротивление абразивному износу[33]. Повышение степени закристаллизованности увеличивает модуль упругости. Улучшению механических, термических, электроизоляционных свойств материала и химической стойкости способствует низкое содержание стекловидной фазы

[34].

Хотя контроль за фазовым составом и структурой в связи с тонкозернистостью ситаллов осуществляется в основном методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, при активном участии петрологов проводится исследование кинетики зародышеобразования и роста кристаллов, являющихся теоретической основой главных стадий производства ситаллов [35].

Вопросы переохлаждения расплавов не чужды петрологии. Рассмотренные закономерности служат основой объяснения образования природных стекол и ряда мелкозернистых структур при магматических процессах, в частности оторочек малоглубинных интрузивных тел. Существенны они и для методики закалки при проведении эксперимента. При термической обработке стекол определенных составов осуществляется их кристаллизация, в результате которой получают материалы, структура которых состоит из стекла и мелких равномерно распределенных кристаллов. Такие материалы отличаются весьма высокими показателями целого ряда свойств и носят название стеклокристаллических материалов [36]. Стеклокристаллические материалы разделяются на целый ряд групп, важнейшими из которых являются технические ситаллы или просто ситаллы, получаемые из технически чистых материалов, и менее дорогие шлакоситаллы, получаемые из металлургических шлаков [37].

Для получения ситаллов и шлакоситаллов в шихту добавляют небольшое количество катализаторов, интенсифицирующих процесс кристаллизации стекла с образованием мелких равномерно распределенных кристаллов [38]. Применяют катализаторы, относящиеся к двум группам. В первую входят золото, серебро, окись меди, которые в процессе варки растворяются в стекломассе, а при термической обработке стекла выделяются в виде микрокристаллов, вокруг которых и образуется конечная кристаллическая структура ситалла. Ко второй группе относят окислы и соли

различных металлов, в частности титана. Стекла с добавкой таких катализаторов не являются однородными, а разделяются на различные по составу стекловидные фазы. Одна из таких фаз образует в стекле капли, равномерно распределенные в другой фазе. При термической обработке такого стекла наличие поверхности раздела между двумя фазами способствует кристаллизации. Изменяя режим термообработки, можно регулировать размеры и состав выделяющихся кристаллов и свойства получаемого материала [39].

Технические ситаллы отличаются плотной и развитой кристаллической структурой и высокими значениями таких важнейших свойств, как прочность, твердость, температурный коэффициент линейного расширения, химическая стойкость и другие. Ситаллы широко применяют в самых различных областях техники: машиностроении, приборостроении, электронике и других [40].

Хотя шлакоситаллы и уступают техническим ситаллам по своим физико-химическим показателям, они превосходят по своим показателям многие другие материалы: керамику, стемалит, каменное литье. Шлакоситаллы широко применяются в строительстве и других отраслях промышленности [41]. Технология производства шлакоситаллов разработана в 1959 г. И. И. Китайгородским, М. Павлушкиным и К. Т. Бондаревым. Для производства шлакоситаллов варят шихту, состоящую из доменного шлака, кварцевого песка, глины, сульфата натрия и катализаторов кристаллизации. Metallургические шлаки содержат главным образом SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , окислы железа, марганца, хрома, титана и сульфиды металлов, являющиеся катализаторами кристаллизации. В производстве шлакоситаллов следует применять шлаки, содержащие 40—45% $\text{CaO}+\text{MgO}$ и 45—50% $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$. Кварцевый песок, глину и сульфат натрия вводят для придания стекломассе необходимых варочных и выработочных свойств [42].

Используемые при производстве шлакоситаллов металлургические шлаки образуются при производстве чугуна в громадных количествах. Поэтому их применение в производстве шлакоситаллов позволяет не только получить ценный материал, но и использовать отходы металлургического производства, освобождая от них большие площади [43].

Катализаторы кристаллизации частично входят в состав шлаков (сульфиды, окись хрома, двуокись титана), а частично их добавляют в шихту (сульфиды, фториды). Если в качестве катализаторов применяют сульфиды тяжелых металлов, получают черные шлакоситаллы, цвет которых соответствует цвету выпадающих FeS и MnS. Вводя в стекло ZnO, получают белые шлакоситаллы за счет образования кристаллов ZnS [44].

Изделия из шлакоситаллов вырабатывают непрерывным прокатом и прессованием. При выработке шлакоситаллов непрерывным прокатом стекломасса прокатывается в непрерывную ленту на прокатной машине. Ширина ленты 1200—3000 мм, толщина 8—20 мм. Лента поступает в газовую или электрическую туннельную печь, в которой осуществляется кристаллизация шлакоситаллов. Общая продолжительность кристаллизации 2—3 ч, первая стадия проходит при 700—720° С, вторая — при 900—920° С. После кристаллизации осуществляются отжиг, охлаждение и резка ленты на большие листы, которые затем разрезают на листы или плитки меньших размеров [45]. Формование плиток из шлакоситалла осуществляется на высокопроизводительных прессах АПР с последующей кристаллизацией. Изоляторы из шлакоситаллов также формуют на карусельных прессах, а трубы — на установках центробежного формования [46].

В производстве шлакоситаллов можно использовать огненно-жидкие шлаки сразу после выпуска из доменных печей. Шлаковый расплав в шлаковозах от доменных печей подается к конвертерной установке, куда загружаются также необходимые твердые добавки. В расплав вдувается смесь воздуха с топливом, а образующиеся продукты горения нагревают

расплав и перемешивают его. Расплав из конвертера сливают в ванную печь, где он окончательно усредняется и осветляется. Выработка изделий осуществляется так же, как при производстве изделий из застывших шлаков [47].

Листы и плитки из шлакоситаллов используют в строительстве в качестве покрытий для полов, облицовочного материала, при сооружении лестничных маршей [48]. Благодаря высокой механической, химической и абразивной стойкости детали из шлакоситаллов служат значительно дольше керамических. Шлакоситаллы успешно применяют для изготовления деталей конвейеров, грохотов, элеваторов, подвергающихся сильному абразивному износу, а также в химической промышленности в качестве химически стойкой футеровки резервуаров. В электротехнике нашли применение изоляторы из шлакоситаллов [49].

Ситаллы - это микрокристаллические материалы, получаемые путем принудительной кристаллизации стекла. Микрокристаллическая структура предопределяет их высокую механическую и термическую прочность [50]. Получены ситаллы, обладающие кратковременной жаростойкостью до 3000°C, выдерживающие резкую смену температур от 1000 до 0°C, обладающие свойствами чугуна и высоколегированных сталей. Освоена технология разлива расплавленного стекла в различные формы или его прокатки с последующей или одновременной ситаллизацией, что позволяет изготавливать различные конструкционные материалы, обладающие ценными свойствами [51].

Синтез ситаллов может быть осуществлен с учетом заранее заданных свойств. Благодаря этому ситаллы могут отличаться каким-либо одним главным свойством, например, механической или термической прочностью, химической устойчивостью, износостойкостью, прозрачностью и др., или обладать комплексом необходимых свойств. Это предопределило широкий спектр использования этих кристаллических материалов. В промышленных

масштабах ситаллы стали широко использовать с начала 1960-х гг. Сегодня они широко используются в промышленности в качестве облицовочного материала, элементов слоистых панелей в конструкциях промышленных зданий. Незаменим ситалл и в быту. Из него изготавливают жаропрочную хозяйственную посуду - кастрюли, жаровни, сотейники. Стеклокерамику применяют в авиационной промышленности, например, в обтекателях ракет. Очень большое распространение в химическом машиностроении получили стеклокристаллические покрытия, наносимые на поверхность различных металлов для защиты их от коррозии, окисления и износа при обычных и повышенных температурах. На предприятиях химической, коксохимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности используют ситалловые трубы [52].

Все шире области применения ситаллов в электронной промышленности. Их используют в качестве диэлектрической изоляции микросхем и межслойной изоляции печатных схем на керамических и других подложках. Ситаллы на основе горных пород (перлита и доломита) рекомендуются для изготовления высоковольтных стержневых и штыревых электроизоляторов. Стеклокерамические корпуса нашли применение для герметизации полупроводниковых приборов и интегральных схем. Литиево-алюмосиликатная стеклокерамика в сочетании с барийалюмосиликатным стеклом в наши дни служит наполнителем в материалах для пломбирования зубов [53].

Стеклокристаллические материалы разделяют на ряд видов, важнейшими из которых являются ситаллы, получаемые из технически чистых материалов, и шлакоситаллы, получаемые на основе дешевого сырья - металлургических шлаков. Родиной шлакоситалла считают СНГ, где впервые были разработаны механизированная технология и оборудование для непрерывной варки шлакоситаллового стекла в ванной печи непрерывного действия, формования ленты и кристаллизации ее в

конвейерной печи с целью получения черного, белого и светлоокрашенного шлакоситалла. В основе всех работ в этом направлении лежат исследования профессора И. И. Китайгородского, впервые введшего в обиход само слово «ситалл» и разработавшего концепцию использования отходов различных производств, включая доменные шлаки, для получения нового вида материала из стекла [54].

Первые шлакоситаллы в зависимости от чистоты шлакового сырья и его состава получались серых, коричневых, зеленовато-бурых тонов. Их применяли в основном в технике и строительстве (например, в виде листов и плиток для настила полов в химических цехах, гражданских сооружениях). Но для того, чтобы получить из них декоративные материалы, необходимо было расширить цветовую гамму. Естественно, любые цветные материалы можно создать на основе белого с использованием красителей. А белый шлакоситалл долго не удавалось получить. Лишь в 1970 г. был налажен выпуск белой разновидности шлакоситаллов. Панели и плиты из этого материала стали широко применять при облицовке фасадов [55].

В зависимости от фаз кристаллизации получаемые материалы ситаллы делятся на: однофазные и многофазные (несколько фаз).

Подбором состава стекла, содержащего в большинстве случаев добавки, ускоряющие объёмную кристаллизацию (катализаторы, нуклеаторы), можно рассчитать соответствующие кристаллические и стекловидную фазы. Кристаллы заранее рассчитанных фаз возникают и растут равномерно по всему объёму в результате термической обработки. Технология производства изделий из ситаллов сходна и мало отличается от производства изделий из стекла. В отдельных случаях изделия можно формовать методами керамической технологии. Часто для зарождения кристаллов в состав стекла вводят фоточувствительные добавки, активаторы

люминесценции и другие. Для производства отдельных видов ситаллов используют шлаки [56].

Стеклокристаллические материалы ситаллы отличаются:

Мелкодисперсной кристаллической структурой с величиной кристаллов до 2000 нм, равномерно распределенных в стеклообразной матрице.

Количество кристаллических фаз в ситаллах может насчитываться порядка 20-95% (по всему объему).

В зависимости от состав стекла, типа катализатора кристаллизации и режима термической обработки, получают ситаллы с различными кристаллическими фазами и соответственно с различными заданными и свойствами.

Ситаллы обладают высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, малым термическим расширением, химической и термической устойчивостью, газо- и влагонепроницаемостью.

Структура ситаллов, как правило, изотропная, мелкокристаллическая. Кристаллы имеют размеры 0,1-1,0 мкм, и не позволяют распространению трещин в материале, что очень важно при протезировании. Керамика же состоит в основном из кристаллической фазы с большим размером зерён 50-200 мкм [57].

Различие структур ситаллов и керамики объясняется технологиями их получения. Например, керамические материалы получают методом твердофазового спекания, а ситаллы — из стекол методом направленной кристаллизации. Также кроме указанных достоинств ситаллов, ценным является возможность регулирования степени светопрозрачности материалов при помощи выбора нужного соотношения кристаллической и стекловидной фаз [58].

С 1960-х гг., когда начались интенсивные поиски наиболее рациональных способов изготовления нового материала, ситаллы стали широко использовать в промышленных масштабах [59].

Первые шлакоситаллы в зависимости от чистоты шлакового сырья и его состава получались серых, коричневых, зеленовато-бурых тонов. Их применяли в основном в технике и строительстве (например, в виде листов и плиток для настила полов в химических цехах, гражданских сооружениях). Чтобы получить из них декоративные материалы, необходимо было расширить цветовую гамму. Любые цветные материалы можно создать на основе белого с использованием красителей. Выпуск белой разновидности шлакоситаллов был налажен в 1970. Панели и плиты из этого материала с цветовыми добавками стали применять при облицовке фасадо. [60].

Технология получения ситаллов состоит из нескольких операций. Сначала получают изделия из стекломассы теми же способами, что и обычные стекла. Затем его подвергают чаще всего двухступенчатой термической обработке при температурах 500—700°C и 900—1100°C. На первой ступени происходит образование зародышей кристаллизации, на второй – развитие кристаллических фаз. Для обеспечения равномерной тонкокристаллической кристаллизации по всему объему были разработаны два подхода: гомогенное и гетерогенное ядрообразование. Если образование центров кристаллизации при зарождении новой фазы вещества внутри другой его фазы происходит в отсутствие посторонних частиц, то такой процесс определяется как гомогенная кристаллизация. В противном случае — это катализируемая или гетерогенная кристаллизация. При помощи гомогенной кристаллизации получают рубиновые, опаловые и некоторые светочувствительные стекла, а по второй технологии — стеклокристаллические материалы. Содержание кристаллических фаз к окончанию технологического процесса достигает порядка 95%, размеры оптимально развитых кристаллов составляют 0,05—1 мкм. Изменение

размеров при кристаллизации не превышает 1—2%. Суммарные свойства стеклокерамики зависят от свойств и количественного содержания составляющих его частей — стеклообразной фазы и кристаллов, погруженных в стеклянную матрицу. В основе всех технологий получения стеклокристаллических материалов лежал метод направленной (катализированной) кристаллизации стекла [61]. Технические ситаллы получают на основе искусственных шихт тех частей силикатных систем, в которых кристаллизуются фазы, обладающие заданными свойствами. Для термостойких ситаллов такими фазами являются кордиерит, сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, эвкрипит LiAlSiO_4 ; для высокопрочных — шпинель, для диэлектриков — кордиерит, диопсид, волластонит и так далее [62]. Такие свойства как плотность, коэффициент термического расширения, теплопроводность, модуль упругости и диэлектрическая проницаемость зависят от свойств фаз и аддитивно меняются с изменением содержания этих фаз. На фазовый состав ситаллов влияют малые (до 1,5%) добавки модификаторов (Na, K, Ca, Ba и другие), стеклообразователей (B, P и другие) и окислов промежуточного типа, введение которых не меняет состав основных фаз, но заметно увеличивает или снижает их содержание. В качестве катализаторов и центров кристаллизации, обуславливающих выделение в материале при последующей термообработке огромного числа центров кристаллизации и создающих тем самым условия для образования тонкокристаллической структуры материала, используют катализаторы двух видов. К первому относятся металлические Au, Ag, Cu, Pt, Pd в количествах от сотых до десятых долей %. При варке они растворяются в стекломассе, а при дальнейшей термической обработке выделяются в виде микрокристаллов, вокруг которых формируется конечная структура ситалла. Второй вид катализаторов — оксиды и соли различных металлов: TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , ZnO ; фторидные Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , CaF_2 и другие, (обязательно совместно с Al_2O_3), сера или сульфаты с добавкой кокса, сульфиды. С такими

катализаторами стекла не получались однородными, а разделялись на различные по составу фазы. Одна из них образовывала в стекле капли, равномерно распределенные в другой фазе [63]. В состав фотоситаллов вводят в качестве светочувствительных добавок Au, Ag, Cu в сочетании с сенсibilизаторами. Применение элементов платиновой группы (Pt, Re, Pd, Os, Ir) не требует присутствия сенсibilизаторов. Меняя режим термообработки, можно регулировать размеры и состав выделяющихся кристаллов и соответственно свойства материалов. Все стеклокристаллические материалы состоят из стекла и мелких (не более 1—2 мкм) равномерно распределенных кристаллов, причем содержание кристаллической фазы в зависимости от технологии получения колебались от 30—50 до 90% и более [64].

Производство ситаллов состоит из следующих стадий: получение расплава (стекломассы); формование стеклянного полуфабриката; термообработка, обеспечивающая кристаллизацию (ситаллизацию) при сохранении формы и целостности изделия; раскрой (для листового материала); механическая обработка. Производство ситаллов, стекол и строительных материалов должно стать неотъемлемой частью металлургического завода и частью всего металлургического цикла. Напомним, что домна дает шлаков по весу больше, чем чугуна, а их объем в три раза больше чугуна [65]. Производство ситаллов состоит из следующих операций: получение расплава (стекломассы), формование стеклянного полуфабриката и термообработка. Для производства ситаллов применяют такие составы стекол, которые в результате кристаллизации образуют один минерал или твердый раствор нескольких минералов. Для производства легкоплавких ситаллов Н. А. Торопов рекомендует использовать различные глинистые материалы, отходы от обогащения нефелино-апатитовых пород и другое минеральное сырье. Он считает возможным применение в будущем для производства ситаллизированного каменного литья вязких силикатных

магматических пород, которые станут доступными с развитием техники сверхглубокого бурения [66].

Технология производства ситаллов включает три основные стадии: 1) варка стекла, содержащего специальные каталитические добавки; 2) формование изделий обычными способами; 3) термообработка изделий, приводящая к сплошной кристаллизации стекла. Сырьем для производства ситаллов служат горные породы, металлургические и топливные шлаки, отходы стекольного производства. Сырьем для производства ситаллов служат горные породы, металлургические и топливные шлаки, отходы стекольного производства. Кристаллизация стекла в производстве ситаллов осуществляется из расплавленной стекломассы определенного химического состава, в которой для создания центров кристаллизации присутствуют катализаторы. Вместо стекла освоено производство ситалла - материала, основой которого являются шлаки металлургической промышленности [67]. Ситалл обладает прочностью, химической устойчивостью, не бьется и найдет применение при изготовлении прочных тонкостенных раструбных труб для канализации [68].

В отличие от технологии стекла производство ситалла включает дополнительную термическую обработку изделий после их формования перед отжигом с целью перехода стекла в стеклокристаллическое состояние. Составы сырьевых материалов для смесей со шлаками. Лече [68] предложен также способ производства ситаллов из смеси, содержащей доменный шлак и другие сырьевые материалы. Смесь более широкого состава: 50 – 62,0 SiO₂; 5,5 – 12,0 Al₂O₃; 3 – 7,5 R₂O; 20,0 – 33,0 RO; 1,5 – 10,0 МпО; 0,1 – 5,0 FeO; 0,3 ионов сульфидов или более предпочтительного и более узкого состава: 54 0 – 58,5 SiO₂; 6,5 – 8,5 Al₂O₃; 4,5 – 6,0 R₂O; 25,0 – 29,0 RO (из которых 2,5 – 10,0 MgO; 1,8 – 3,5 МпО; 0,1 – 5,0 FeO; 0,5 – 1,0 ионов сульфидов) плавят при 1400 – 1500 °С в восстановительной среде. Рекомендуется вводить сульфиды Ca, Mg, Fe и Мп, хотя необходимые ионы сульфидов могут быть

получены восстановлением сульфидов, например CaSO_i , в расплаве, для чего добавляют порошкообразный кокс или другой восстановитель. Составы стекол системы MgO [69].

Из всех технологических стадий процесса производства ситаллов И. И. Китайгородский особо выделяет предкристаллизационный период в области температуры размягчения или на $150 - 200$ °С ниже ее. Изменяя температурный режим этой предварительной термообработки, можно снизить температуру выделения первой кристаллической фазы, регулировать состав кристаллических фаз и размеры кристаллов, влияя таким образом на свойства ситалла. Добавки некоторых редких и редкоземельных металлов в шихту для производства ситаллов придают им ряд ценных свойств. Фогель электроно-микроскопическим исследованием показал, что расслоение микрофаз, наблюдавшееся им во многих стеклах, является предкристаллическим состоянием стекла и что регулируемое выделение микрофаз представляет собой основной процесс в производстве любых ситаллов [70].

Благодаря широкому диапазону физико-механических и химических свойств ситаллы могут применяться в строительной индустрии и других отраслях народного хозяйства. Производство ситалла аналогично производству стекла, и ему может быть придана любая форма, вплоть до сложных конфигураций [71].

С целью удешевления производства и комплексного использования сырья для изготовления ситаллов привлечены: доменный шлак вместе с кварцевым песком — для получения шлакоситаллов; магматические горные породы основного состава (базальты габбро, траппы), метаморфические породы (тремолитовые и тальковые сланцы), осадочные породы (лессовые

суглинки, известковая глина), нефелиновый концентрат — для получения петроситаллов [72].

Для получения фотоситаллов изделия после отжига облучают ультрафиолетовыми, рентгеновскими или гамма-лучами. Проявление скрытого изображения происходит при нагревании стекол в интервале между температурой размягчения и отжига в течение 8 — 60 мин. Если облучать не всю поверхность изделия, а лишь определенные участки фотоситалла, то можно вызвать локальную кристаллизацию в заданном объеме. В ситаллах, изготовленных из светочувствительных стекол, получают непрозрачные белые или цветные трехмерные изображения. Различная растворимость кристаллической и прозрачной стекловидной фаз открывает возможности получения выпуклого изображения и производства из фотоситаллов технических изделий с сеткой прецизионно выполненных отверстий любого сечения. Закристаллизованные участки значительно легче растворяются в плавиковой кислоте, чем примыкающие к ним стеклообразные области. Жаропрочность, электропроводность, механическая прочность зависят не только от свойств фаз, но в большей степени от структуры и потому не являются аддитивными [73]. Плотная микроструктура обеспечивает высокую твердость и сопротивление абразивному износу. Повышение степени кристаллизованности увеличивает модуль упругости. Улучшению механических, термических, электроизоляционных свойств материалов и химической стойкости способствует низкое содержание стекловидной фазы. Контроль фазового состава и структуры в связи с тонкозернистостью ситаллов осуществляется в основном методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии [74].

1.3. Возможности применения ситаллов.

Так как синтез ситаллов может быть осуществлен с учетом заранее заданных требований, ситаллы могут отличаться каким-либо одним главным свойством, например, механической или термической прочностью, химической устойчивостью, износостойкостью, прозрачностью и др., или обладать комплексом необходимых свойств. Это предопределило широкий спектр использования этих кристаллических материалов. Высокие эксплуатационные характеристики ситалловых изделий (прочность и износостойкость, химическая стойкость, способность выдерживать высокие температурные перепады) обеспечивают этому классу материалов возможность широкого применения в строительстве в качестве облицовочного материала, элементов слоистых панелей в конструкциях промышленных зданий. Шлакоситалл хорошо зарекомендовал себя в качестве материала для настила полов промышленных и гражданских зданий, для облицовки наружных и внутренних стен, для футеровки строительных конструкций, подверженных химическим воздействиям и абразивному износу. Для расширения цветовой гаммы шлакоситалла его поверхность можно декорировать силикатными эмалями [74]. Ситалл обладает высокой прочностью, твердостью, химической и термической стойкостью, низким температурным коэффициентом расширения, поэтому на предприятиях химической, коксохимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности используют изделия из ситалла (панели, трубы, электроизоляторы и другие). Их получают методом стекольной или керамической технологии [75]. Ситаллы применяют также для герметизации электровакуумных приборов, в оптике и так далее. Фотоситаллы находят широкое применение в микроэлектронике, ракетной технике, космосе, оптике, полиграфии и бытовых приборах: из фотоситалла

изготавливают перфорированные диски, применяемые в катодно-лучевых трубках и так далее [76].

Очень большое распространение в химическом машиностроении получили стеклокристаллические покрытия, наносимые на поверхность различных металлов для защиты их от коррозии, окисления и износа при обычных и повышенных температурах. Все шире области применения ситаллов в электронной промышленности [77]. Их используют в качестве диэлектрической изоляции микросхем и межслойной изоляции печатных схем на керамических и других подложках. Ситаллы на основе горных пород (перлита и доломита) рекомендуются для изготовления высоковольтных стержневых и штыревых электроизоляторов. В быту из ситаллов изготавливают жаропрочную хозяйственную посуду — кастрюли, жаровни, сотейники [78-79].

Благодаря ценным техническим свойствам и наличию практически неограниченных источников дешевого сырья, шлакоситаллы широко применяют в строительстве. От обычного стекла стеклокристаллические материалы отличаются не только химическим составом, но и тем, что в конечном виде имеют микрокристаллическую структуру [80]. В основу технологии получения ситаллов положен принцип управляемой катализованной гетерогенной кристаллизации стекла. Такая кристаллизация развивается равномерно во всем объеме стекла и дает возможность получить материалы с однородной микрокристаллической структурой и высокими техническими свойствами [81].

Ситаллы получают из природного и других видов сырья, применяемого на стекольных заводах, а также из шлаков (шлакоситаллы) металлургической промышленности с добавкой катализаторов кристаллизации. Структура ситаллов характерна тем, что между весьма мелкими кристаллами (не более

2—8 мкм) равномерно распределена стекловидная фаза, количество которой в хорошо закристаллизованных материалах составляет 5—10% отличается от производства изделий из стекла только тем, что при этом имеет место дополнительная стадия термической обработки, при которой обычные стеклянные изделия становятся стеклокристаллическими. Ситаллы чаще всего непрозрачные, гладкие и плотные материалы кремового, серого и даже черного цвета. Изготавливают полупрозрачные и прозрачные разновидности ситаллов светлой окраски. Ситаллы используют для изготовления панелей самонесущих стен зданий, плит и блоков для облицовки стен, изделий для мощения проезжей части улиц и тротуаров и других. В настоящее время в нашей стране решается важная задача более широкого использования в строительстве шлакоситаллов в качестве облицовочных и конструкционных материалов [51].

Из шлаковых расплавов с добавлением соответствующих веществ изготавливают листовую и волнистый шлакоситалл, панели прессованные, санитарно-технические изделия, трубы и другие. Шлакоситалл листовой (ЛШ) выпускают в виде плит размерами 1,6*3 м при толщине 8—30 мм. Такие плиты отшлифованы с одной или с обеих сторон. Вследствие высокой способности шлакоситалла сопротивляться истирающим усилиям его применяют для устройства полов общественных зданий, лестничных площадок, балконных плит и так далее. Шлакоситалловые трубы применяют для транспортирования агрессивных и обычных горячих и холодных жидкостей, а также суспензий и сыпучих тел [48].

Изокомы (lg т) 9 стекол серии $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{MeO}_2 - (3 - x\text{SiO}_2)$. Окислы TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , доведенные до растворения в силикатных расплавах, при охлаждении последних часто вновь легко выделяются в виде различных кристаллических форм. В случае короткой выдержки частицы остаются взвешенными в расплаве в виде суспензии, придавая стеклу непрозрачность и белый цвет. На этих явлениях основано применение указанных окислов в

качестве глушителей в производстве белых эмалей. Они действуют эффективно и как стимуляторы тонкой равномерной кристаллизации что используется в производстве ситаллов [82].

Глава 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.1 Методы исследования и аппаратура.

В работе использован комплекс физических, химических и физико-химических методов, в том числе рентгенографический, микроскопический, электронно-микроскопический и др.

Кристаллооптический анализ. Определение оптических констант и фазового состава, спеченных и закристаллизованных образцов выполняли под микроскопом в проходящем свете [82-83]. Показатели светопреломления определяли иммерсионным методом с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Определение формы и размеров кристаллов, выпадающих при кристаллизации расплавов, проводили при выключенном анализаторе. Точность измерений $\pm 0,002$.

Рентгенофазовый анализ. Диагностику наличия и состава кристаллов производили с помощью дифрактометра ДРОН-3. Использовали медное (Cu , K_α) излучение. Анализировались порошки стекол (для проверки того, являются ли наблюдаемые неоднородности каплями или кристаллическими включениями) и закристаллизованных стекол. При идентификации фаз использовали таблицы, составленные Михеевым [84], американскую картотеку и базу данных для минералов [77].

Электронная микроскопия. Электронно-микроскопической съемке обычно подвергают объекты, содержащие кристаллические или ликвационные включения размером менее 1 мкм [110]. Электронные снимки

получены на электронном микроскопе ЭМБ-100БР методом одноступенчатых угольно-серебряных реплик.

Кристаллизационная способность стекол изучалась методом массовой кристаллизации в интервале температур 700-1200°C через каждые 50°C. Время изотермической выдержки при каждой температуре составляло 0,5-2 ч.

Механическая прочность определялась в соответствии с ГОСТ 473.6-81 и ГОСТ 473.8-81.

Плотность стекол и ситаллов определялась по ГОСТ 9553-74.

Определение химической устойчивости стекол ситаллов и синтезированных веществ по отношению к 1N HCl, 1N NaOH и к воде осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 10134.1-82 – 10134.3-82; ГОСТ 473.1-81 – 473.3-81.

Глава 3. Экспериментальная часть.

3.1 Исследование физико-технических свойств и структуры фарфорового камня.

Особый интерес представляют гидротермально измененные серицитизированные и каолинизированные кислые, реже средние по составу магматические (в том числе пиропластические) породы - граниты, риолиты, дациты и их туфы - так называемые фарфоровые камни. Фарфоровые камни используются при приготовлении фарфоровой или фаянсовой массы. Нами проведены исследования фарфоровых камней с целью получения на их основе стеклокристаллических материалов.

Благодаря низкому содержанию красящих оксидов и благоприятному составу фарфоровые камни издревле использовали в составе фарфоровых масс в Китае.

Фарфоровые камни подразделяются на кварцевые и бескварцевые (встречаются реже); по минералогическому составу они подразделяются на каолинитовый, пиррофиллитовый, полевошпатовый и серицитовый типы. По суммарному содержанию щелочей (K_2O+Na_2O) среди них выделяют щелочные (более 2,5%), нормальной щелочности (0,5-2,5%), и бесщелочные (до 0,5%). По величине калиевого модуля (K_2O/Na_2O) щелочные и нормальной щелочности фарфоровые камни относят к высококалиевым (более 3), калиево-натриевым (1-3) и натриевым (до 1) [85].

Байнаксайское месторождение фарфорового камня находится на территории Яккабагского района Кашкадарьинской области. По минеральному составу на месторождении выделено 5 геолого-минеральных типов: 1) серицит-кварцевый; 2) каолинит-серицит-кварцевый; 3) каолинит-пиррофиллит-кварцевый; 4) калиевый шпат-серицит-кварцевый; 5) серицит-плагиоклаз-кварцевый. I, II, IV минеральные типы отнесены к серицит-кварцевому геолого-промышленному типу, тонкокерамическому. III минеральный тип отнесен к пиррофиллит-кварцевому геолого-промышленному

типу, керамико-огнеупорному. V минеральный тип отнесен к плагиоклаз-кварцевому геолого-промышленному типу для изготовления стекловидного фарфора и стекла. Геологические запасы I, II и IV геолого-минеральных типов C_2+P_1 составляют 4169,8 тыс.т. Подробное изучение месторождения в геологическом, технологическом, производственном и экономическом направлениях выполнено Тераклиясской партией Кашкадарьинской геолого-разведочной экспедиции.

Учеными Ташкентского химико-технологического института были исследованы технологические свойства двух геолого-минеральных типов фарфоровых камней Бойнаксайского месторождения, произведена их технологическая оценка в качестве нетрадиционного тонкокерамического сырья для фарфоровой промышленности. Разработаны малокомпонентные составы хозяйственно-бытового фарфора с пониженной температурой обжига с участием фарфоровых камней двух разновидностей, показана возможность использования их в качестве комплексного сырья в составе фарфоровых масс взамен как каменистых так и глинистых составляющих. Установлено, что Бойнаксайское сырье оказывает благоприятное влияние на ход физико-химических процессов при обжиге фарфоровых масс, способствует более раннему созреванию фарфорового черепка и кристаллизации наряду с муллитом также кристобалита. Структурообразование фарфора при этом, сопровождается интенсивным развитием как чешуйчатого, так и игольчатого муллита.

Высококалиевые разновидности фарфорового камня являются ценными для керамической, а натриевые разновидности для стекольной промышленности.

Структура кварц-серицитовой породы фарфорового камня мелкозернистая. Это белая с голубоватым оттенком плотная порода со слабо выраженной слоистостью. Распределение окраски неравномерное, местами преобладает голубоватый оттенок. В породе заметны микротрещины,

заполненные серым минералом (кварц). Порода жирная на ощупь, заметно наличие слюдистого минерала (серицита).

По данным рентгенофазового анализа, основной кристаллической фазой является кварц. Имеются также рефлексы, присущие мусковиту (10,03: 4,99; 2,57; 1,246 Å) и слабо кристаллизованным минералам каолиновой группы — широкий рефлекс в области отражений соответствующих рефлексу каолинита (7,14 Å). Мусковит содержится в породе в виде мельчайших чешуек с шелковистым блеском — серицита [3], что определило классификацию породы как кварц-серицитовую. Рассчитанный минералогический состав кварц-серицитовой породы включает, мас. %: кварца 62,8; серицита 32,1; каолинита 1,58; альбита 1,27; анортита 1,21.

Исследование кварц серицитовой породы фарфорового камня показало, что при термообработке от 1100 до 1400 °С прочность материала увеличивается от 10 до 100 МПа, в термообработанных при 1300 °С образцах материала обнаружены кристаллы кварца, муллита и кристобалита [86].

Кристаллооптический анализ породы показал относительно равномерное распределение по массе серицита. Имеются сгустки различной конфигурации, приуроченные к мелким трещинам породы. Размеры чешуек серицита составляют сотые доли миллиметра. Чешуйки серицита имеют характерную интерференционную окраску оранжевых, красных тонов. Кварц в породе содержится в двух разных генерациях — в виде очень мелких порядка 0,01 мм ксеноморфных кристаллов и в виде более укрупненных, также бесформенных кристаллов. Крупные кристаллы более чисты — меньше газожидких включений. Погасание крупных кристаллов волнистое. Из кварцевых зерен местами образованы гломеробласты.

Цвет измельченных фарфоровых камней белый с сероватым оттенком. После обжига пот» высоких температурах спек белоснежный, однако имеется мушка. Это свидетельствует о невозможности использования

фарфоровых камней Яккабагского месторождения без обогащения в массах для хозяйственного фарфора.

С целью удаления нежелательных примесей, дающих мушку, погода была исследована на обогатимость. Применили способ магнитной сепарации в лабораторных условиях. Выделенная магнитная фракция изучалась рентгенографическим методом. Анализ дифрактограммы показал наличие таких минералов, как гематит, пирит, гетит. Однако основное количество минералов предположительно представлено слюдой (3,30 А), в состав которой ввиду проявленных магнитных свойств входит железо.

3.2 Синтез стекол на основе кварц-серицитового фарфорового камня.

А) Варка стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит и сода.

В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к увеличению выпуска новых перспективных и высокотехнологических видов стеклокристаллических материалов с высокими физико – химическими свойствами. Разработанные и находящие широкое применение технические ситаллы обладают широким диапазоном специфических свойств, однако остаются сравнительно дорогостоящими и энергоемкими материалами. В связи с высокой стоимостью сырья для производства технических ситаллов актуальным является разработка составов и технологии получения износостойких ситаллов на основе природного недефицитного местного сырья.

В связи с этим объектами исследования были выбраны кварц-серицитовый фарфоровый камень и доломит Дехканабадского месторождения. Для обеспечения необходимых формовочных свойств в составы вводилась техническая сода в количестве от 5 до 15 мас. %.

С целью получение технических ситаллов было изучено стеклообразование в системе «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит - сода». Химические составы исходных компонентов приведены в табл. 3.1. Были исследованы 15 составов, минералогические составы которых приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.1

Химический состав исходных материалов

Исходные компоненты	ГОСТ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₃	П.п. л
Кварц-серицитовый фарфоровый камень		77,92	10,19	0,1	0,6	2,9	3,13	0,58	0,71	0,07	0,01	0,32	3,60
Доломит Дехканабадского	23171-79	1,5	0,8	31	20	--	0,1	46,5	0,1	--	--	--	
Сода	5100-85						56	44					

Таблица 3.2

Минералогический состав опытных масс

№ п.п	Минералогические состав опытных масс		
	Кварц-серицит.ф.к.	Доломит	Сода
1	30	65	5
2	35	60	5
3	40	55	5
4	45	50	5
5	50	45	5
6	55	40	5
7	25	65	10
8	30	60	10

9	35	55	10
10	40	50	10
11	45	45	10
12	50	40	10
13	45	40	15
14	50	35	15
15	55	30	15

Варка стекол осуществлялась в электрической печи с силитовыми нагревателями. Температура варки стекол составила 1450°C, а выдержка при максимальной температуре – 1 ч. Расплав стекол отливали на металлическую плиту и отжигали в муфельной печи. Получены стекла различных оттенков зеленого цвета.

Б) Варка стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит и костная зола.

В связи с этим в дальнейших исследованиях нами изучалась возможность получения ситаллов с добавкой отхода пищевого производства – костей крупного рогатого скота. Костная зола может быть использована в качестве катализатора кристаллизации стекла.

Было изучено стеклообразование в стеклах состава «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит – костная зола». Химические составы исходных компонентов приведены в табл. 3.4. Были исследованы 15 составов, минералогические составы которых приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.4

Химический состав исходных материалов

Исходные компоненты	ГОСТ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₃	П.п.п
Кварц-серицитовый		77,92	10,19	0,1	0,6	2,9	3,13	0,58	0,71	0,07	0,01	0,32	3,60

фарфоровый камень													
Доломит Дехканабадского	23171-79	1,5	0,8	31	20	--	0,1	46,5	0,1	--	--	--	
Костяная зола		2,28	1,15	53,6	--	0,15	0,49	--	0,16	--	--	40,33	1,84

Таблица 3.5

Минералогический состав опытных масс

№ п.п	Минералогический состав опытных масс		
	Кварц-серицит.ф.к.	Доломит	Костяная зола
1К	30	65	5
2К	35	60	5
3К	40	55	5
4К	45	50	5
5К	50	45	5
6К	55	40	5
7К	25	65	10
8К	30	60	10
9К	35	55	10
10К	40	50	10
11К	45	45	10
12К	50	40	10
13К	45	40	15
14К	50	35	15
15К	55	30	15

Варка стекол осуществлялась при температуре 1450°С, а выдержка при максимальной температуре – 1 ч. Расплав стекол отливали на металлическую

плиту и отжигали в муфельной печи. Получены стекла различных оттенков коричневатого-зеленого цвета.

В) Варка стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит, костная зола и сода.

Для облегчения процессов варки стекол были разработаны составы с использованием кварц-серицитового фарфорового камня, доломита, костной золы и соды. Костная зола выполняет роль катализатора кристаллизации стекла, сода способствует процессу варки стекла.

Были исследованы 5 составов, минералогические составы которых приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Минералогический состав опытных масс

№ п.п				
	Кварц-серицит.ф.к.	Доломит	Костяная зола	Сода
1КС	45	30	20	5
2КС	45	25	25	5
3КС	45	20	30	5
4КС	40	25	30	5
5КС	40	25	30	5

Варка стекол осуществлялась при температуре 1400°C, а выдержка при максимальной температуре – 1 ч. Расплав стекол отливали на металлическую плиту и отжигали в муфельной печи. Получены стекла глушеного белого цвета.

3.3. Микроструктура синтезированных стекол.

В результате синтеза стекол состава «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит – костная зола» были получены прозрачные, глушенные и опалесцирующие стекла характеристика процесса стеклообразования которых приведена на рис. 3.1.

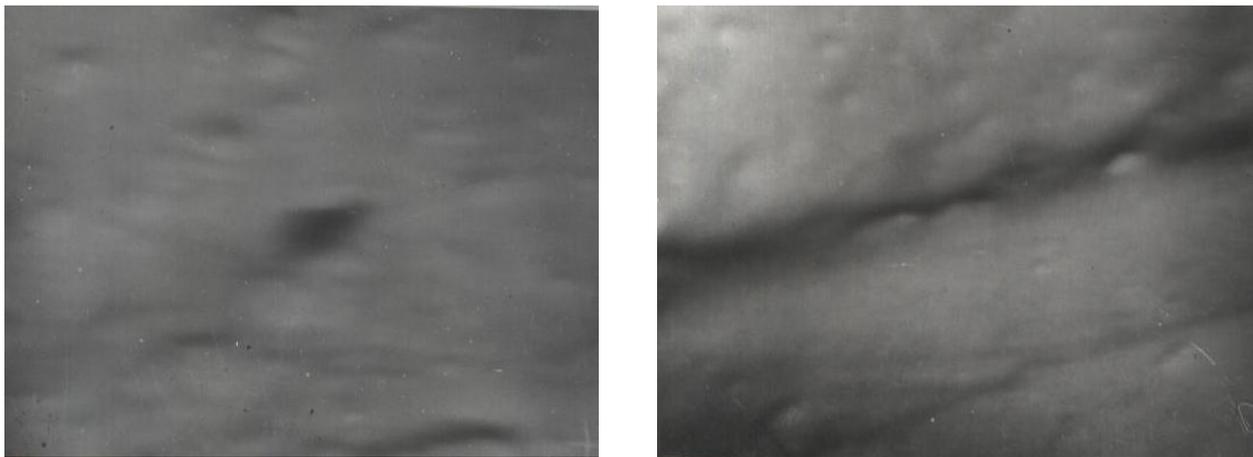


Рис. 3.1. Электронно-микроскопические снимки стекла состава 13К. x7500.

Исследование структуры стекол методом электронной микроскопии показало наличие в них ликвационных явлений. Ликвацией (жидкостной несмешиваемостью) называют процесс разделения гомогенной жидкости на две жидкости (фазы), имеющие четкую границу раздела. Ликвационные явления в некоторых силикатных системах довольно обстоятельно исследованы, и результаты этих исследований отражены на соответствующих диаграммах состояния, где обозначены области расслоения. Взаимное распределение фаз в ликвировавшем стекле может быть различным, и соответственно могут образовываться структуры двух типов: капельная, в которой одна из фаз в виде отдельных капель распределена в другой фазе (матрице).

На электронно-микроскопических снимках отчетливо фиксируется ликвационная структура как у опалесцирующих стекол, так и у заглушенных стекол в процессе охлаждения. Ликвационная природа глушения подтверждена данными РФА все исследуемые стекла рентгеноаморфны. Ликвация имеет капельный тип, реже наблюдается двухкарасная. С увеличением кратности фазовое разделение стекол четко фиксируется (рис. 3.1). Стекло состава 13К проявляет склонность к капельной ликвации.

Результаты электронномикроскопического исследования стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит, костная зола и сода №2КС приведены на рис. 3.2. На нем видно, что в стекле протекают процессы самопроизвольной кристаллизации и начинается формирование кристаллических фаз.

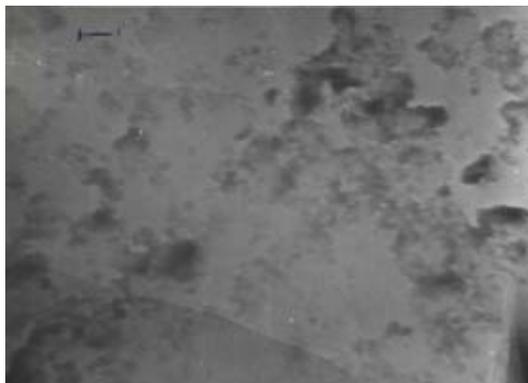


Рис. 3.2. Электронно-микроскопические снимки стекла состава 2КС. X6700

3.4 Исследование кристаллизационной способности синтезированных стекол.

Небольшие кусочки опалесцирующих и прозрачных стекол подвергали термообработке в силитовой печи по следующим режимам: 700°C-30мин; 700 °С-1ч; 700 °С-2ч.; 800-30мин.; 800-1ч; 800-2ч; 900 °С-30мин.; 900 °С-1ч.; 900 °С-2ч.; 1000 °С-30мин.; 1000 °С-1ч.; 1000 °С-2ч.

При синтезе и разработке технологии производства стеклокристаллических материалов технического назначения предъявляются конкретные требования к их свойствам. Такие материалы работают в достаточно жестких условиях, в зависимости от которых они должны обеспечить высокую износостойкость, химическую устойчивость, механическую прочность, термостойкость и др.

В любом ситалле имеются две фазы – кристаллическая и аморфная. Свойства материала, в конечном счете, определяются свойствами кристаллической фазы. Механические свойства ситаллов определяются в основном их структурой – размером кристаллов, количеством

кристаллической и стекловидной фаз, их взаимным распределением. Мелкозернистая структура ситалла с минимальным содержанием стекловидной фазы достигается оптимальным выбором режима кристаллизации стекла.

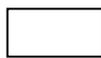
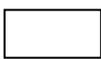
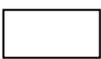
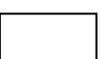
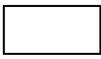
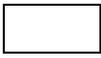
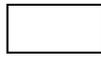
А) Кристаллизационная способность стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит и сода.

Кристаллизационная способность образцов стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит и сода была изучена методом массовой кристаллизации. Кристаллизационная способность – это склонность стекла к кристаллизации. Если при производстве стекла кристаллизация является нежелательным процессом, то для получения стеклокристаллических материалов процесс кристаллизации является совершенно необходимым, так как в результате кристаллизации из неупорядочной структуры расплава или стекла создается упорядоченная решетка кристалла.

В таблице 3.3. приведены результаты изучения кристаллизационной способности синтезированных стекол.

Таблица 3.3

Кристаллизационная способность стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит и сода

№	Степень кристаллизации при температуре, °С					Время выдержки, час.
	700	800	900	1000	1100	
3						1
5						1
11						1
12						1

13					-	1
----	---	---	---	--	---	---

где условные обозначения степени кристаллизации стекол:

	прозрачное стекло		поверхностная кристаллизация
	опалесценция		внутренняя кристаллизация
	объемная кристаллизация		полная кристаллизация
	поверхностная корка		

Результаты изучения кристаллизационной способности стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит и сода показали, что синтезированные стекла не отличаются высокой склонностью к объемной кристаллизации. Во всех составах, кроме состава №11, наблюдается поверхностная кристаллизация. Только в случае состава №11 происходит объемная кристаллизация стекла. Как известно, для получения технических ситаллов с высокими физико-техническими свойствами необходимо осуществить мелкокристаллическую объемную кристаллизацию стекла, которая способствует получению наиболее прочной структуры материала.

Б) Кристаллизационная способность стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит и костная зола.

Кристаллизационная способность полученных образцов стекол была изучена методом массовой кристаллизации, результаты которой приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6

**Кристаллизационная способность стекол состава
кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит и костная зола**

№	Степень кристаллизации при температуре, °С					Время выдержки, час.
	700	800	900	1000	1100	
3К						1
5К						1
11К						1
12К						1
13К						1

Условные обозначения:



Как видно из табл. 3.6 составы № 3К, 5К, 11К и 12К склонные к поверхностной кристаллизации, в то время как стекло состава № 13К склонно к объемной кристаллизации, в связи с этим на основе проведенных исследований в качестве оптимального был выбран состав № 13К.

Процесс кристаллизации стекла общепризнанно включает две стадии. Первая стадия – образования центров кристаллизации – осуществляется выдержкой при температуре, оптимальной для этого процесса. На второй стадии изделия обжигают при температуре, наиболее благоприятной для роста кристаллов.

Для определения режимов кристаллизации и фазообразования в стеклах состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит и костная зола ситаллизация стекол была осуществлена по керамической технологии. Для этого стекла составов № 3К, 5К, 11К, 12К и 13К были измельчены до пудрообразного состояния в агатовой ступке. Немного увлажненный порошок был спрессован под прессом в виде таблеток. Режимы кристаллизации стекол приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Режимы кристаллизации стекол

№ состава	Режим кристаллизации на I ступени		Режим кристаллизации на II ступени	
	Температура кристаллизации, °С	Продолжительность процесса, час	Температура кристаллизации, °С	Продолжительность процесса, час
3К	800	1	1000	2
5К	800	1	1000	2
11К	800	1	1000	2
12К	800	1	1000	2
13К	800	1	1000	2

Б) Кристаллизационная способность стекол состава кварц-серицитовый фарфоровый камень, доломит, костная зола и сода.

Полученные образцы были подвергнуты двухступенчатой кристаллизации – при температурах 800 и 1000 °С. Электронно-микроскопический снимок полученного закристаллизованного стекла

приведен на рис. 3.3. Из рис. видно, что в стекле происходит быстрый рост кристаллов, в результате формируется крупные кристаллы. В связи с этим данный состав не может быть рекомендован в качестве оптимального для получения ситаллов.

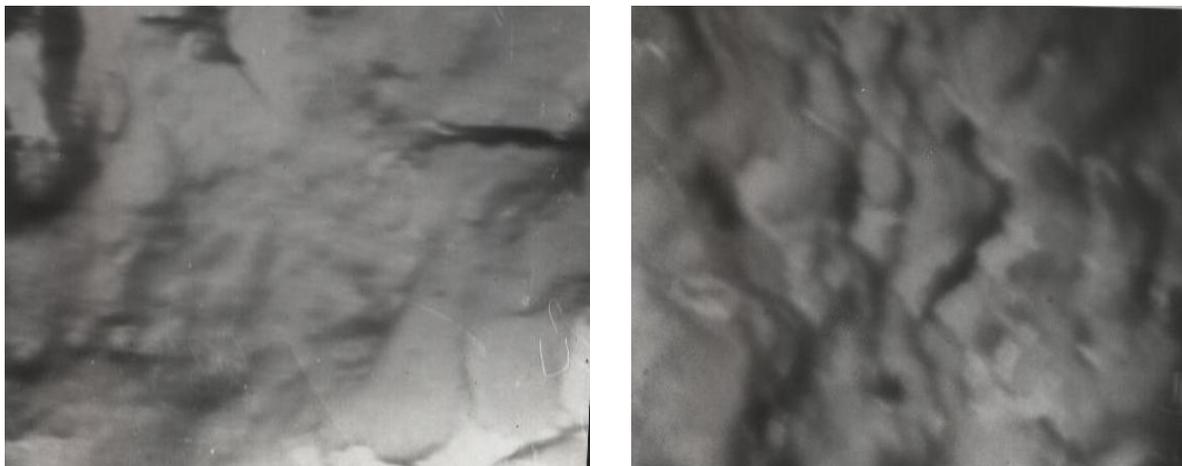


Рис. 3.3. Электронно-микроскопические снимки ситалла состава 2КС. X7000

Глава 4. Исследование физико-технических свойств стеклокристаллических материалов.

4.1 Исследование структуры синтезированных ситаллов.

Как известно, физико-химические свойства стеклокристаллических материалов определяются в первую очередь фазовым составом и зависят от размера, состава, структуры и ориентации кристаллов, от содержания кристаллической фазы в материале, а также от его однородности. Для изучения процессов фазообразования был использован метод рентгенофазового анализа. Результаты анализа для ситалла состава № 13-К приведены на рис. 4.1 и табл 4.1.

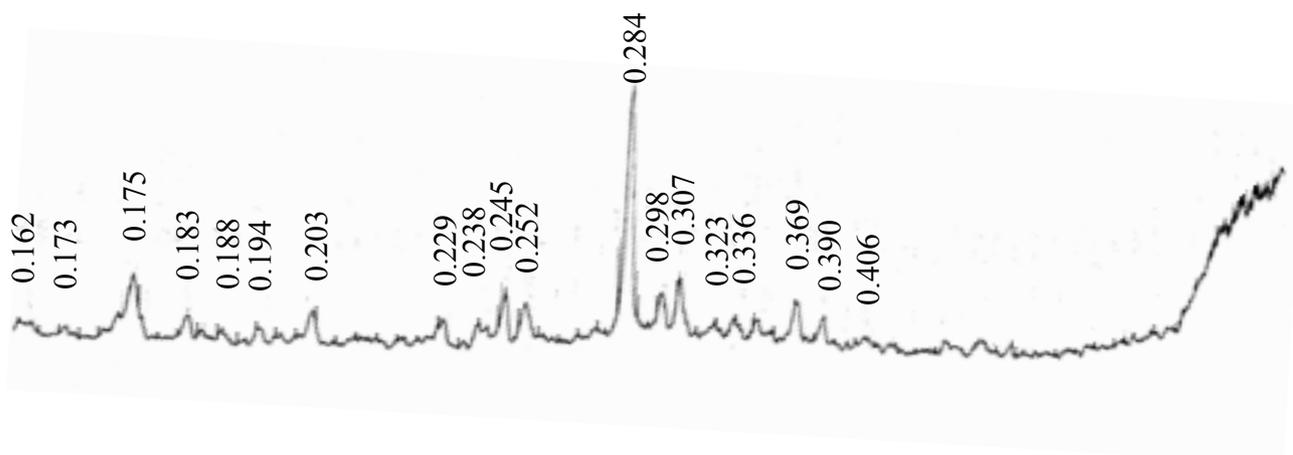


Рис. 4.1 Дифрактограмма ситалла состава № 13-К.

Анализ дифрактограммы закристаллизованного состава № 13-К показывает, что основной фазой в ситалле является геленит (d , нм- I: 0,284-10; 0,175-10; 0,229-7) – 70%; кроме того образовались кристаллы диопсида (d , нм- I: 0,300-10; 0,162-7; 0,251-6) и авгита (d , нм- I: 0,298-10; 0,252-10; 0,161-10) в равных количествах -12-13%; в небольшом количестве (5 %) образуются кристаллы кварца. Как известно, кристаллы этих алюмосиликатов по структуре не отличаются от кварца и их кристаллы

образуется путем замещения в узлах решетки кремнезема ионов Si^{4+} на ионы Al^{3+} и заполнения пустот в междуузлиях катионами других элементов.

Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ в природе в чистом виде встречается редко, но является основной фазой в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которая плавится конгруентно при 1590°C . Геленит является промежуточной фазой при реакциях синтеза анортита. Геленит термоустойчив в широком интервале температур – от комнатной до 1590°C . Твердость по шкале Мооса – 5-6. Не растворяется в соляной, серной кислотах, однако растворим в азотной кислоте. Диопсид- $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ - один из наиболее распространенных моноклинных пироксенов. В природе он образуется магматическим путем, ассоциируя с кварцем и калиевыми полевыми шпатами, а также является типичным для метаморфических пород. Диопсид относится к цепочечным алюмосиликатам, силикатные цепочки в них связаны между собой катионами кальция и магния.

Диопсид- $\text{CaMg,Fe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ - минеральный вид переменного состава, меняющегося от крайнего магниального члена собственно диопсида – $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ до железистого члена геденбергита - $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Кристаллы – короткостолбчатые призматические; встречаются сравнительно редко. Главные линии на рентгенограммах: 3,00; 2,523; 1,616. Диопсид и геденбергит – наиболее распространенные моноклинные пироксены. Они образуются магматическим путем, ассоциируя с кварцем и калиевыми полевыми шпатами, а также являются типичными для метаморфических пород.

Авгит – $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Ti, Al})((\text{Si, Al})_2\text{O}_6)$. Выделяют такие разновидности авгита: обычный авгит – темно-зеленого и зеленоватого- черного цвета; базальтический авгит, содержащие титан и марганец, имеет бурый - черный цвет и обычно находится в эффузивных породах. Август образует характерные короткостолбчатые кристаллы, заканчивающиеся призмой и пинакоидом. Апатит представляет собой минеральный вид переменного

состава – $\text{Ca}_2\text{Ca}_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$, изменяющегося от фтористой разновидности фторапатита - $\text{Ca}_2\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$ до гидроксильной разновидности гидроксилapatита - $\text{Ca}_2\text{Ca}_3(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$. Гидроксил и фтор апатитов могут замещаться хлором с образованием разновидности называемой хлорапатитом, а – редкими землями (до 12%), Sr(до 11,5%), Y(до 10,6%), Mn и др. Радикалы (PO_4) могут замещаться группами (AsO_4) , (SO_4) , (SiO_4) , а также плоскими группами (CO_3) с образованием карбонатапатита (известен под местными названиями - далит, подолит, франколит, штаффелит, курскит, гроднолит и др.). Сингония – гексагональная, вид симметрии – гексагонально бипирамидальный. В основе структуры апатита лежат изолированные фосфорнокислородные тетраэдры, которые объединяются с помощью кальция. Ионы Ca образуют параллельно оси с непрерывные цепочки (колонки), в которых каждый ион кальция связан с девятью ионами кислорода. Такие цепочки соединяются друг с другом с помощью тетраэдров. Апатит встречается в виде кристаллических агрегатов, друз и отдельных кристаллов призматического габитуса.

Таблица 4.1

Расшифровка дифрактограммы закристаллизованного состава № 13К

Гелинит		Авгит		Диопсид		Кварц		Наши данные	
<i>dn, нм</i>	<i>I, %</i>								
-	-	-	-	-	-	0,405	10	0,406	0,3
-	-	-	-	-	-	-	-	0,390	1
0,370	5	-	-	-	-	-	-	0,369	1,7
-	-	-	-	-	-	0,334	6	0,336	0,9
-	-	-	-	0,323	3	0,323	5	0,323	0,9
0,306	5	-	-	-	-	-	-	0,307	2
-	-	0,298	10	0,300	10	-	-	0,298	1,4
0,284	10	-	-	-	-	0,285	7	0,284	10
0,253	2	0,252	10	0,251	6	0,253	9	0,252	1,6
0,203	7	-	-	-	-	-	-	0,245	2,1
0,239	7	-	-	-	-	-	-	0,238	1
0,229	7	0,229	2	0,228	2	0,228	5	0,229	1
0,204	5	0,201	6	0,203	1	0,203	4	0,203	1,3
0,922	5	-	-	-	-	0,195	5	0,194	0,7
-	-	-	-	-	-	0,188	2	0,188	0,7
-	-	0,183	3	-	-	-	-	0,183	1
0,175	10	0,174	4	0,175	3	0,175	2	0,175	2,7
0,172	4	-	-	-	-	-	-	0,173	0,4
0,163	4	0,161	10	0,162	7	0,163	2	0,162	0,6

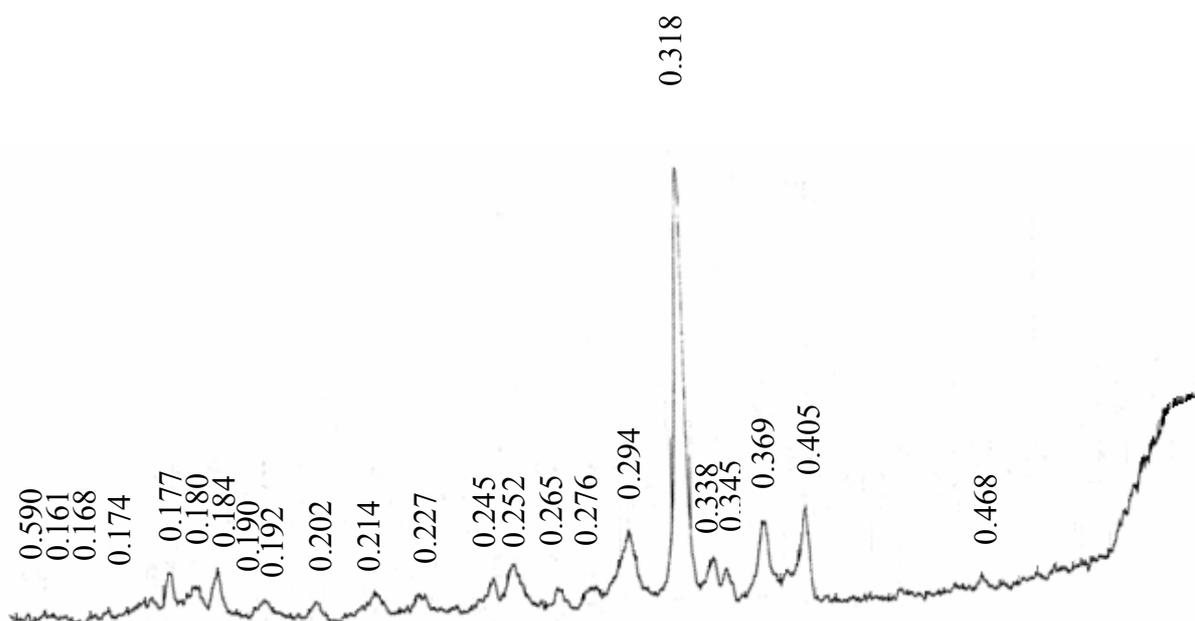


Рис. 4.2. Дифрактограмма закристаллизованного состава № 5К

Анализ дифрактограммы закристаллизованного состава № 5К, приведенного на рис. 4.2 и табл 4.2 показывает, что основной фазой в ситалле является анортит (d , нм- I: 0,318-10; 0,294-3; 0,214-3) – 29,4%; кроме того образовались кристаллы олигоклаза (d , нм- I: 0,318-10; 0,183-9; 0,181-6), Ортоклаз (d , нм- I: 0,318-10; 0,253-7; 0,228-7) -58,8%, Авгит (d , нм- I: 0,252-10; 0,261-10; 0,201-6) и муллита (d , нм- I: 0,338-10; 0,251-8; 0,163-5) в равных количествах 3-2,2%; в небольшом количестве (6,6 %) образуются кристаллы кварца. Как известно, кристаллы этих алюмосиликатов по структуре не отличаются от кварца и их кристаллы образуются путем замещения в узлах решетки кремнезема ионов Si^{4+} на ионы Al^{3+} и заполнения пустот в междуузлиях катионами других элементов.

Таблица 4.2

Расшифровка дифрактограммы закристаллизованного состава № 5К

Анортит		Авгит		Олигоклаз		Ортоклаз		Муллит		Кварц		Наши данные	
dn , нм	I, %	dn , нм	I, %										
-	-	-	-	-	-	0.159	6	0.159	5	-	-	0,159	0,1
0.161	0.5	0.161	10	-	-	-	-	-	-	-	-	0,161	0,1
0.168	0.5	-	-	-	-	0.168	3	0.169	5	0.168	6	0,168	0,1
-	-	0.174	4	0.174	4	-	-	-	-	-	-	0,174	0,9
0.176	3	-	-	0.177	5	0.177	7	-	-	0.177	2	0,177	1
0.180	2	-	-	0.181	6	0.181	9	-	-	-	-	0,180	0,5
0.184	3	0.183	3	0.183	9	-	-	0.183	4	0.184	3	0,840	1
-	-	-	-	0.190	2	0.190	6	0.190	2	-	-	0,190	0,1
0.192	1	-	-	-	-	0.193	5	-	-	0.192	6	0,192	0,2
0.202	1	0.201	6	0.201	4	-	-	-	-	0.201	5	0,202	0,4
0.214	3	-	-	-	-	0.213	4	-	-	-	-	0,214	0,4
0.226	0.5	-	-	-	-	0.228	7	0.228	4	0.228	5	0,227	0,4
0.251	1	0.252	10	0.252	6	0.253	7	0.251	8	0.251	10	0,252	0,9
0.266	1	-	-	-	-	0.264	6	-	-	-	-	0,265	0,4
-	-	-	-	-	-	0.277	5	-	-	-	-	0,276	0,4
0.294	3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.294	5	0,294	1,5
0.318	10	-	-	0.318	10	0.318	10	-	-	-	-	0,318	10
-	-	-	-	-	-	-	-	0.338	10	-	-	0,338	0,8
0.344	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,345	0,4
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.368	5	0,369	1,9
0.403	3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.405	10	0,405	2
0.468	1	-	-	-	-	0.470	5	-	-	0.469	2	0,468	0,1

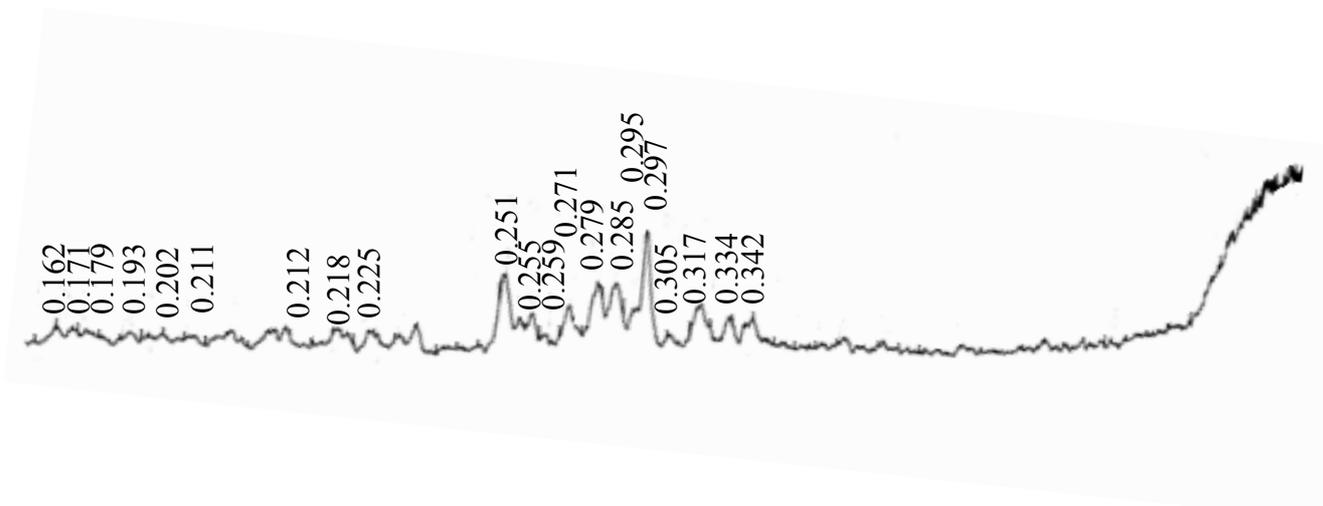


Рис. 4.3. Дифрактограмма закристаллизованного состава № 2КС.

Анализ дифрактограммы закристаллизованного состава № 2КС, приведенного на рис. 4.3 и табл 4.3 показывает, что основной фазой в ситалле является авгит (d , нм- I: 0,298-10; 0,252-10; 0,169-10) – 36%; кроме того образовались кристаллы Фторапатит (d , нм- I: 0,279-10; 0,270-7; 0,193-3)- 18%, анортит (d , нм- I: 0,318-10; 0,250-6; 0,213-6) -14%, Гелинит (d , нм- I: 0,284-10; 0,228-8; 0,198-5) и муллит(d , нм- I: 0,342-10; 0,335-10; 0,254-9) в равных количествах 15-8%; в небольшом количестве (9 %) образуются кристаллы кварца. В основе структуры кварца лежат кремнекислородные тетраэдры, в которых вокруг каждого атома кремния приблизительно на одинаковых расстояниях находятся четыре атома кислорода, а каждый атом кислорода соединяет два тетраэдра, размещается между двумя атомами кремния. Тетраэдры соединены между собой вершинами. Структура высокотемпературного кварца несколько отличается от структуры кварца – она более симметрична (класс гексогонального трапецеэдра). При переходе кварца в кварц происходит незначительное смещение атомов кремния, нарушающее симметрию, причем ось шестого порядка при переходе к кварцу превращается в ось третьего порядка.

Габитус кристаллов кварца удлиненно призматический, реже – бипирамидальноновидный. Главными формами на кристаллах является

гексогональная призма, ромбоэдр , тригональная пирамида и тригональный трапецоэдр.

Таблица 4.3

Расшифровка дифрактограммы закристаллизованного состава № 2КС

Анортит		Авгит		Фторapatит		Гелинит		Муллит		Кварц		Наши данные	
<i>dn, нм</i>	<i>I, %</i>												
0.162	3	0.161	10	-	-	0.162	4	-	-	0.162	5	0.162	3
0.171	2	-	-	0.172	3	0.172	4	0.170	2	-	-	0.171	2
0.179	4	-	-	0.179	3	-	-	-	-	-	-	0.179	1
0.192	3	-	-	0.193	3	0.192	5	-	-	0.192	6	0.193	1
0.202	3	0.201	6	-	-	-	-	-	-	-	-	0.202	1
-	-	-	-	-	-	0.211	2	-	-	0.211	5	0.211	2
0.213	6	0.212	6	0.213	1	-	-	0.212	8	0.212	5	0.212	2
-	-	-	-	-	-	0.219	3	0.219	9	-	-	0.218	2.5
0.226	1	-	-	0.224	2	-	-	-	-	-	-	0.225	2
-	-	0.229	2	0.228	1	0.228	7	0.228	4	0.228	5	0.228	2.5
0.251	5	0.252	10	0.251	1	-	-	0.251	8	-	-	0.251	8
-	-	-	-	-	-	-	-	0.254	9	-	-	0.255	1
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.259	2
-	-	-	-	0.270	6	0.271	2	0.270	6	-	-	0.271	5
-	-	0.278	3	0.279	10	-	-	-	-	0.280	1	0.279	7
-	-	-	-	-	-	0.284	10	0.286	2	-	-	0.285	4.5
0.294	4	-	-	-	-	-	-	0.294	5	-	-	0.295	2
-	-	0.298	10	0.297	1	-	-	-	-	0.296	3	0.297	10
-	-	-	-	0.306	3	0.306	5	-	-	-	-	0.305	1.5
0.318	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.317	5
0.334	1	-	-	-	-	-	-	0.335	10	0.334	10	0.334	3
-	-	-	-	0.343	3	0.343	2	0.343	10	-	-	0.342	2

Изучение фазообразования при кристаллизации стекол состава 13 К с помощью электронно-микроскопического анализа, результаты которого приведены на рис. 4.4 показало наличие призматических кристаллов геленита и короткостолбчатые призматических кристаллов диопсида.

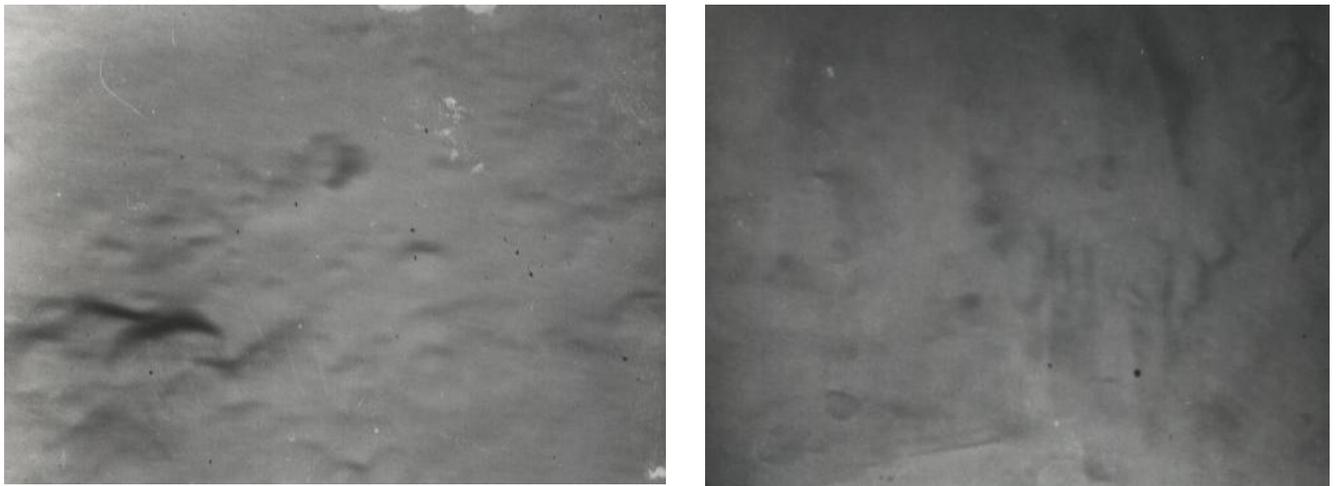


Рис. 4.4. Электронномикроскопические снимки ситалла состава 13К.х7500.

Изучение фазообразования при кристаллизации стекол состава 2КС с помощью электронно-микроскопического анализа, результаты которого приведены на рис. 4.5 показало, что преобладающей фазой является фторапатит, кристаллы которого имеют призматическую форму.

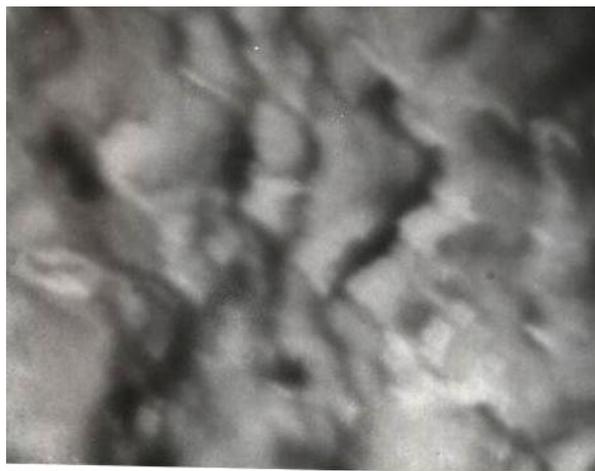


Рис. 4.5. Электронномикроскопический снимок ситалла состава 2КС.х7000.

4.2 Выбор оптимального состава ситаллов технического назначения.

Изучение физико химических свойств стекол состава «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит - сода» показывает, что на стекла обладают необходимыми свойствами (табл 4.4).

Таблица 4.4

Физико-технические свойства стекол в системе «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит - сода»

№	ТКЛР, 10^{-7} град $^{-1}$	Плотность, г/см 3	Показатель преломления
1	79,90	2,96	1,60
2	77,66	2,89	1,59

3	75,89	2,83	1,58
4	74,55	2,77	1,57
5	73,62	2,71	1,56
6	73,05	2,66	1,55
7	94,19	3,01	1,61
8	91,20	2,94	1,60
9	88,75	2,88	1,59
10	86,80	2,81	1,58
11	85,30	2,76	1,57
12	84,20	2,70	1,56
13	96,19	2,74	1,56
14	94,93	2,69	1,55
15	94,04	2,64	1,54

Изучение кристаллической структуры закристаллизованных стекол трех видов: состава «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит - сода» (составы №1-15), состава «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит – костная мука» (составы №1К-15К) и состава «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит – костная мука-сода» (составы № 1КС-5КС) показало, что мелкокристаллическая плотная структура образуется при кристаллизации стекла состава №13К, который был выбран в качестве оптимального для получения ситалла технического назначения. Физико – химические свойства ситалла №13К приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Физико – химические свойства ситалла оптимального состава № 13К

Температура кристаллизации	Плотность кг/м ³	Температура размягчения	ТКЛР Х 10 ⁶	Прочность на сжатие	Химическая стойкость по отнош. к 1N HCl. к 1 N NaOH
1050	3003	765	6,78	122	96,5
800					99,3

Глава 5. Технологическая схема.

Получение ситаллов технического назначения.

В диссертационной работе был рассмотрен керамический способ получения ситалловых изделий. Выбор технология получения ситалловых изделий зависит от сложности конфигурации формуемых изделий. Для изделий простой конфигурации используются методы стекольной технологии, а сложной – керамической технологии. По керамической технологии процесс в основном представляется более длительным, трудоемким и энергоемким, но при этом имеет такие достоинства, которые позволяют снять многие ограничения, присущие классической стекольной технологии. Ситаллы, получаемые порошковым способом обладают по сравнению со спеченными стеклами и традиционной керамикой рядом достоинств, таких как повышенный уровень прочности, твердости, жаропрочности, теплопроводности, износо-, трещино- и термостойкости, которые являются основными при производстве технических ситаллов.

Получение ситалловых сложных изделий для техники (фильтры, нитепроводы, электроизоляционные изделия и др.) по керамической технологии включает следующие основные стадии:

Приготовление шихты → варка стекла → гранулирование → измельчение стекла в порошок → образование технологической смеси → формование изделий → кристаллизация.

Первая стадия – стадия приготовления шихты. Для обеспечения оптимальных условия варки стекла необходимо получить шихту требуемой дисперсности. В зависимости от исходного состояния сырьевого компонента используется схема измельчения для доведения до требуемой степени дисперсности. Кусковой доломит подвергается грубому измельчению в щековой дробилке, после чего поступает на тонкое измельчение в молотковую дробилку. Отбираемая фракция имеет размеры частиц до 1 мм. Кварц серицитовый фарфорвый камень моется в шпатомайке и подвергается

также грубому измельчению и далее тонкому помолу. Отбираемая фракция имеет размеры частиц от 0,12 до 0,25 мм. Измельченные доломит и кварц серицитовый камень совместно с предварительно обожженной и измельченной костной мукой поступают в смеситель для получения однородной технологической смеси. Полученная однородная смесь подвергается увлажнению в пределах 2%. Шихта направляется в ванную печь.

Следующей стадией является варка стекла. Температура варки стекла разработанных составов находится в пределах 1450-1500°C. По завершении процессов гомогенизации и осветления стекломасса поступает на грануляцию.

Тонкоизмельченный стеклогранулят не обладает необходимой пластичностью для формования изделий по керамическим технологиям. Для таких случаев предусмотрено введение временных органических связок, обеспечивающих требуемую вязкость шликера либо связующую способность массы [87].

Для формования изделий по керамической технологии осуществляется измельчение стеклогранулята в шаровой мельнице, футерованной керамикой. Процесс тонкого измельчения в шаровой мельнице продолжается до достижения требуемой тонины помола частиц стекла - не более 60 мкм. Полученный тонкодисперсный порошок выгружается из шаровой мельницы и направляется на получение технологической смеси.

Для получения изделий полусухим прессованием в качестве временной технологической связки использован парафин. Отформованные изделия подвергаются двухступенчатой кристаллизации при 800 и 1100 °С.

Принципиальная технологическая схема получения ситалловых изделий по керамической технологии представлена на рис. 5.1.

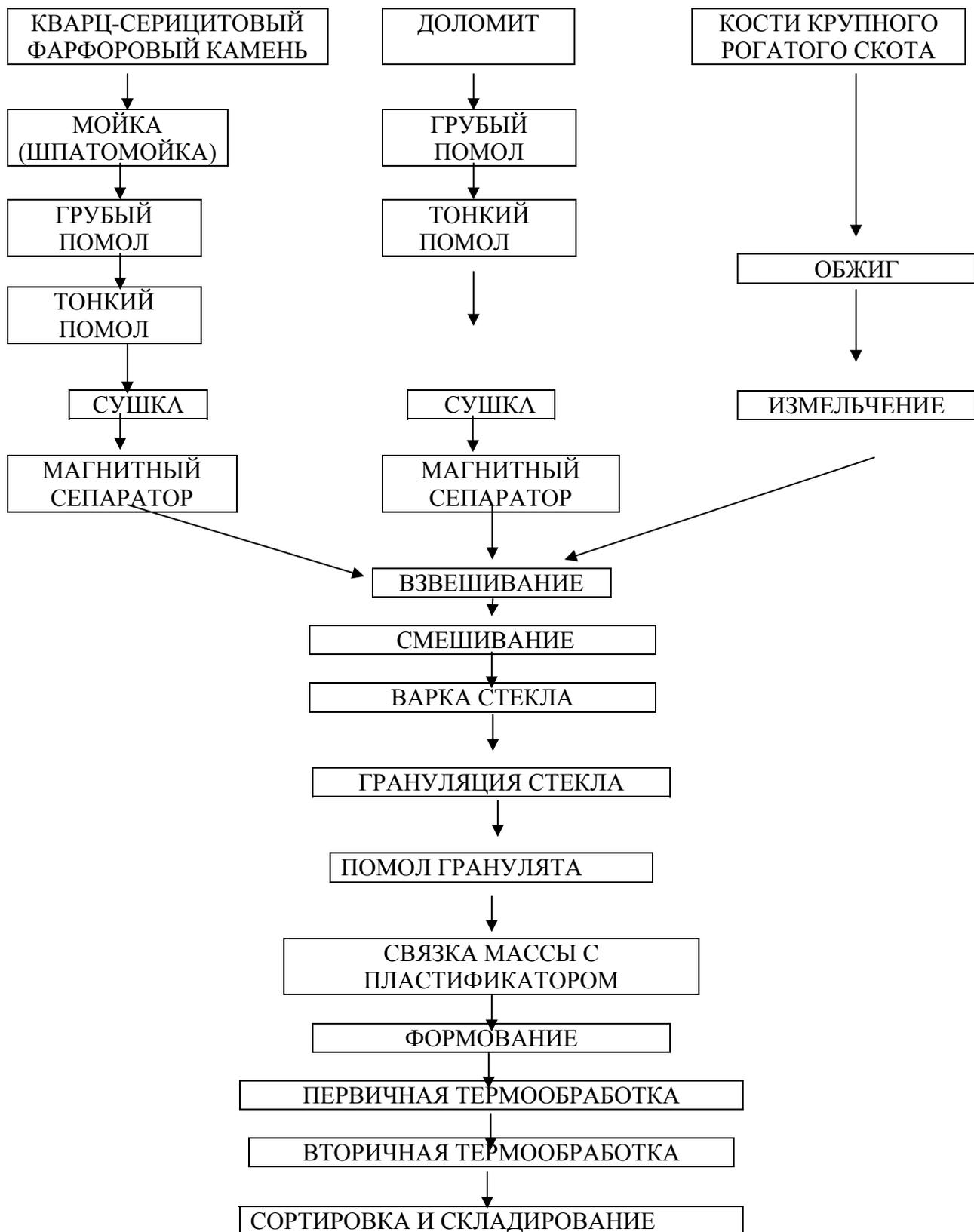


Рис. 5.1. Принципиальная технологическая схема получения ситалловых изделий по стекольной технологии

ВЫВОДЫ:

1. В системе “Байнакский кварц серицитовкй фарфоровый камень-Дехконабадский доломит-сода” синтезированы стекла различных оттенков зеленого цвета. Температура варки стекол составила 1450°С с выдержкой 1 ч. Изучены физико-химические свойства синтезированных стекол. Изучена кристаллизационная способность полученных стекол. Установлено, что в всех стеклах, кроме состава №11 наблюдается поверхностная кристаллизация. Стекло состава № 11 склонно к объемной кристаллизации.
2. Было изучено стеклообразование в стеклах состава «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит – костная зола». Получены стекла различных оттенков коричневатого-зеленого цвета. Изучена кристаллизационная способность полученных стекол. Установлено, что в стеклах составов № 3К, 5К, 11К и 12К наблюдается поверхностная кристаллизация, в то время как стекло состава № 13К склонно к объемной кристаллизации, в связи с этим на основе проведенных исследований в качестве оптимального был выбран состав № 13К.
3. Исследование структуры стекол состава «Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит – костная зола» методом электронной микроскопии показало наличие в них ликвационных явлений. Ликвация стекол носит капельный характер. Основной фазой ситалла состава № 13-К является геленит (d , нм- I: 0,284-10; 0,175-10; 0,229-7), кроме того образовались кристаллы диопсида (d , нм- I: 0,300-10; 0,162-7; 0,251-6) и авгита (d , нм- I: 0,298-10; 0,252-10; 0,161-10) в равных количествах -12-13%; в небольшом количестве образуются кристаллы кварца.
4. В системе “Кварц-серицитовый фарфоровый камень- доломит-костная зола и сода” синтезированы стекла, проявляющие склонность к самопроизвольной кристаллизации. Кристаллизация стекол составов №

1КС-5КС приводила формированию кристаллов крупных размеров, что не способствует получению мелкокристаллической структуры.

5. Изучены физико-химические свойства ситалла оптимального состава № 13К, который может быть рекомендован для применения в технических целях. Плотность - 3003 кг/м^3 ; температура размягчения $765 \text{ }^\circ\text{C}$; ТКЛР - $6,78 \times 10^6$; прочность на сжатие 122 МПа и химическая стойкость по отношению к 1 N HCl - $96,5\%$, к 1 N NaOH - $99,3 \%$. Температура кристаллизации - 800 и $1050 \text{ }^\circ\text{C}$.
6. Предложена технология получения ситалловых изделий по керамической технологии с использованием временной связки. Для получения изделий полусухим прессованием в качестве временной технологической связки использован парафин. Отформованные изделия подвергаются двухступенчатой кристаллизации при 800 и $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И. А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Ташкент: Узбекистан, 2009. с. 29-30.
2. Каримов И. А. УЗБЕКИСТАН НА ПОРОГЕ ДОСТИЖЕНИЯ НЕЗАВИСИМОСТИ. Ташкент: Узбекистан, 2011. с. 53-54.
3. Павлушкин Н. М., “Основы технологии ситаллов”, М., 1970.
4. Бережной А.И. “Ситаллы и фотоситаллы”. - М., Машиностроение, 1981.
5. Макмиллан П. У., “Стеклокерамика”, пер. с англ., М., 1967.
6. <http://masters.donntu.edu.ua>
7. WWW.megabook.ru
8. <http://presslist.info>, <http://www.ai08.org>,
9. <http://ru.science.wikia.com>
10. Пратосова Л.Г., Косенко В.Г. Использование полевошпатового концентрата в производстве оптического стекла.//Стекло и керамика.1997.№7.
11. Недоспасова Т.А., Яблучанский О.Е., Кожеваткин С.Г., Артамонова М.В. Фосфатные стекла с улучшенными оптическими свойствами. //Стекло и керамика. 1997. №2. 3-5с.
12. Физико – химические основы производства оптического стекла. – Л.Химия, 1976. 450с.
13. Сулейманов С.Т. Разработка научных основ и технологии стекол и ситаллов. www.unesco.kz/heritagenet/kz/participant/scientist/suleimenov/htm (2КБ) 03.05.2002.
14. Недоспасова Т.А., Яблучанский О.Е., Кожеваткин С.Г., Артамонова М.В. Фосфатные стекла с улучшенными оптическими свойствами. //Стекло и керамика. 1997. №2. 3-5с.

15. Халилев В.Д., Амандиков М.А., Чеховский В.Д. Цирконийсодержащие фторфосфатные стекла, окрашенные оксидами d- и f – элементов. //Стекло и керамика. 1992. №12. 14-16с.
16. Щавелев О.С., Бабкина В.А. Система расчета оптических и термооптических свойств фосфатных стекол по их химическому составу. //Физика и химия стекла. 1997.№ 5. 517-525с
17. Головин А.И., Щавелев О.С., Гельгор Н.Б., Кривошлык Т.А. Спектральное поглощение красящих элементов в свинцово-фосфатном стекле. // Скло и керамика. 1993. №1. 6-7с.
18. Мамошин В.Л. Особенности стеклообразования в системах $R'_2O - P_2O_5$ и $R''O - P_2O_5$. //Стекло и керамика. 1997. №2. 13-14с.
19. Милуков Е.М. Электронно-микроскопическое исследование процессов кристаллизации стекол системы $L_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ //Неорганические материалы. 1967. -№6. - 1070-1077с.
20. Яблчанский О.Е., Кожеваткин С.Г., Недоспасова Т.А., Артамонова М.В. Оптический флинт с повышенным пропусканием в УФ области спектра. //Стекло и керамика. 1996. №7. 14-16с.
21. McMillan P.W., Philips S.V. Nucleation and crystal growth in phosphate-line silica system// Glas Ceramics. Acfdemic Prss-Landon,1979, P.54
22. Миллер Т.Н., Берзинь Р.Я, Вайвад А.Я. Стеклообразование в системе $P_2O_5 - Sb_2O_3 - B_2O_3$. Стеклообразные системы и материалы. Рига. «Знатнее».1967. 96-104с.
23. Агапова В.Г и др. влияние оксидов щелочных металлов на кристаллические свойства стекол и структуру СКМ в системе $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO - R_2O$. Производство и исследование стекла и стеклокристаллических материалов. Ярославль. 1982. Вып.7. 50-59с.
24. Богородцкий Н.Л., Полякова Н.Л., Кирилова Г.К. Электротехническая керамика высокой механической прочностью. Институт технико-экономической информации АН СССР. Сер.26, №1543/91, 1954.

25. Бережной А.И. «Ситаллы и фотоситаллы» М.Машиностроение, 1981. 464с.
26. Мамошин В.Л. Особенности стеклообразования в системах $R'_2O - P_2O_5$ и $R''O - P_2O_5$. //Стекло и керамика. 1997. №2. 13-14с.
27. Мак-Миллан П.У.Стеклокерамика-М.: Мир, 1967. 145-198с.
28. Безбородов М.А. Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол.- Минск; Наука и техника, 1881.-39-92с.
29. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4086.html>
30. Торопов Н.А., Булак Л.Н. Лабораторный практикум по минералогии. –М.: Стройиздат, 1969. -240 с.
31. <http://www.diclib.com/cgi-bin/d1.cgi?base=bse&page=showid&id=65171>
32. Кригман Л.Д., Крот Т.В. Стабильная фосфатно – алюмосиликатная ликвация в магматических расплавах. //Геохимия. 1991. №11. 1548-1560с.
33. Красников А.С., Бережной А.И. Образование центров окраски в стеклокристаллических материалах при радиационном воздействии. //Стекло и керамика. 1997. №10. 30-31с.
34. Китайгородский И.И. Технология стекла. 1961. 11-17., 334с.
35. Безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск. «наука и техника». 1968. 18-22с.
36. Мухин Е.Я., Гуткина Н.Г. Кристаллизация стекол и методы её предупреждения-М.: Оборонгиз, 1964. -125с.
37. Ходаковская Р.Я. Катализируемая кристаллизация стекла. -М. Стройиздат, 1986. 160с.
38. Маракушев А.А., Мостафа Абдель Азиз, Батанова А.М. К петрологии апатитоносных анортозит – габбро – сиенитовых массивов. //ДАН СССР. 1986. Т.289. №1. 182-187с.
39. Минько Н.И., Губарев А.В., Неведомский В.А. Особенности и механизм кристаллизации расплава силикомарганцевого шлака при

изготовлении стеклокристаллических материалов. //Стекло и керамика .1993. №3 –2-4с.

40. Гасик М.И., Гаврилов В.А. Влияние скеры на термодинамическую активность закиси марганца в шлаках производства низкофосфористого ферромарганца. //Физико-химические процессы в электротермии ферросплавов- М.1980. 5- 9с.

41. Минько Н.И., Емельянова С.Н. Декоративные стеклокристаллические материалы имитирующие полудрагоценные камни. //Стекло и керамика. 1998. №8. 19с.

42. Гасик М.И., Гаврилов В.А. Влияние скеры на термодинамическую активность закиси марганца в шлаках производства низкофосфористого ферромарганца. //Физико-химические процессы в электротермии ферросплавов- М.1980. 5- 9с.

43. Gorokhovskiy A.V., Escalant–Garcia I.J., Mendez-Nonell J. Oil-Shale Ash: Raw Material to Produce Glass and Glass-Ceramics // Amer.Ceram.Soc.Bull.- 2001.-V.80- P.40-52,

44. Бобкова Н.М., Баранцеве С.Е. Кононович В.М. // Стекло и керамика. 2002. №11. 9-11с.

45. Ящинин И.Н., Бабаджанова О.Ф., Васийчук В.А. Легкоплавкие покрытия для декорирования стекла. //Стекло и керамика. 2001. 24-26с.

46. Бобкова Н.М., Баранцеве С.Е., Залыгина О.С. Жесткие мембраны из стеклокристаллического материала бесщелочной системы. « Стекло и керамика. 1997. 10-11с

47. Сулейменов С.Т., Абдувалиев Т.А, Новик Т.И. Вернер В.Ф. Высокоглиноземистые стеклокристаллические материалы на основе фосфорных шлаков // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата.-1980-№11. 70-78с.

48. Панфилов М.И., Школьник Л.М., Орлинский Н.В. Переработка шлака и безотходная технология в металлургии –М.: Металлургия. 1987.-238 с.
49. Сидикова Т.Д. Фазовый состав и микроструктура стеклокристаллических материалов на основе золошлаков. //Стекло и керамика. 1997. №7. 21-22с.
50. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Куницкая Т.С. Общая технология силикатов. 1987. Минск. Высшая школа. 1987. 5-6с.
51. Довгопол В.И. Использование шлаков горной металлургии.-М.: Металлургия 1978. – 168 с.
52. Гороховский А.В., Гороховский В.А., Мещериков В.И., Конечкин А.А. Ситаллы на основе золы горючих сланцев. //Стекло и керамика. 2002. №6. 8-10с.
53. Артамонова Т.И. Практикум по технологии стекла и ситаллов. –М. Высшая школа. 1996. -364 с.
54. Китайгородский И.И., «Новые материалы в технике и науке» М. наука , 1964, 155, №2 371-375 с.
55. Экзеков М.Х., Чеховский В.Г., Ипатов В.В., Халилев В.Д. Кристаллизация свинцесодержащих стекол и расплавов на основе $BaSrCaMgAl_2F_{14}$. // Стекло и керамика. 1992. №7. 10-15с.
56. Халилев В.Д., Тагильцева Н.О. Фторалюминатные стекла, содержащие фториды кадмия, цинка и лантана. //Стекло и керамика. 1998. №3. 9-10с.
57. Дмитрюк А.В., Тагильцева Н.О., Халилев В.Д. Фторалюминатные стекла, активированные тербием. //Стекло и керамика. 1997. №3. 3-6с.
58. Макаров В.Н., Суворова О.В. Растворимость апатита в силикатных расплавах, содержащих диопсид. //Стекло и керамика. 1997. №2. 18-19с.

59. Халилев В.Д., Чеховский В.Д., Амандиков М.А., Кузнецов А.Р. Фторсодержащие лантанборатные стекла, окрашенные оксидами d- и f – элементов. //Стекло и керамика. 1992. №9. 11-12с.

60. Седмале Г.П. Борофосфатные стекла – новый класс стекол для технологии неорганических материалов. //Тез. докл. Всес. конф. «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогонедных стекол». Рига. 1990. 17-18с.

62. Алексеева И.К.Лодушко Е.В. О изменении пропускании термообработанных литиевоалюмосиликатных стекол, катализированных ZrO_2 //Неорганические материалы.-1967.-№8.- 1514-1519с.

63. Торопов Н.А. Влияние инициаторов на процесс кристаллизации стекол.// Неорганические материалы.-1975.Т.1.-№11.

64. Кондрашов В.И., Полкан Г.А., Горина И.Н. и др. Направления синтеза глушеного стекла « Декорит ». //Стекло и керамика» 2001, №1.

65. Экзеков М.Х., Чеховский В.Г., Ипатов В.В., Халилев В.Д. Кристаллизация свинцесодержащих стекол и расплавов на основе $BaSrCaMgAl_2F_{14}$. // Стекло и керамика. 1992. №7. 10-15с.

66. Безбородов М.А. Стеклокристаллические материалы (Синтез, составы, строение, свойства).- Минск; Наука и техника, 1882.-35-45с.

67. Панфилов М.И., Школьник Л.М., Орлинский Н.В. Переработка шлака и безотходная технология в металлургии –М.: Металлургия. 1987.-238

68. Минько Н.И., З.В.Павленко, И.Н.Михальчук. Использование метода акустической эмиссии при разработке режимов кристаллизации в технологии ситаллов.// Стекло и керамика // 1997. №10., 3-4 с.

69. Алексеева И.К.Лодушко Е.В. О изменении пропускании термообработанных литиевоалюмосиликатных стекол, катализированных ZrO_2 //Неорганические материалы.-1967.-№8.- 1514-1519с.

70 Седмалис У.Я., Витиня И.А., Лагздиния С.Е., Игауне С.А., Каула А.О. Исследование структуры силикофосфатных стекол методами бумажной хроматографии и потенциометрического титрования. Труды института. Вып. 142. 97с.

71. Бартнев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. Москва. 1966. 17с.

72. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Крот Т.В. Растворимость и геохимия фосфора в магмах.//Геохимия. 1987. №7. 915-927с.

73. Щавелев О.С., Полухин В.Н., Молев В.И. О путях получения атермальных стекол с особым ходом частных дисперсий. //Физика и химия стекла. 1980. №6. 233-239с.

74. <http://www.diclib.com/cgi-bin/d1.cgi?base=bse&page=showid&id=65171>

75. Соловьев В.И., Ахлестин Е.С., Сысоев Э.П., Тряпкин А.А. Перспективы развития порошковой технологии ситаллов. //Стекло и керамика. 1992. №3. 12-13с.

76. Weyl W.A., Marboe E.G., Nucleation and crystallization. The constitution of Glasses, a dynamic interpretation. Vol. 1. Interscience Publishers, N. -Y., USA, 1962.-P. 182-202.

77. Stookey S.D., Olcott J.S. Glass body having a semicrystalline layer and method of making it. US Pat. 2.998.675, 1962.

78. Vogel W. Silikattechnik. 1959. S.241.

79. Будов В.В., Ходаковская Р.Я., Микропористый стеклокристаллический материал. //Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1990. Вып.26. №4. 862-864с.

80. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. –М. Мир, 1967.

81. Gorokhovskiy A.V., Gorokhovskiy V A., Meschervakov D.V. Glass-ceramic Materials on the Base of Complex Utilization of Industrial Wastes.//Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.-2000. –V. 73. -№C1. –P.354 -357.

82. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей//Избранные статьи. Киев. 1956. 13-148с.

83. Дышлова Т.А. , Щелудников Л.Н. Прогнозирование кристаллизационной способности алюмосиликатных стекол. Стекло и керамика. 1992, №5- 14-16с.

84. Stookey S.D.Ceramics made by Nucleation of Glass – Comparison of Microstructure and Properties with Sintered//Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts: Amer.Ceram.Soc. –Columbus, Ohio, 1962. P.1-4.

85. А.А. Исмаатов, Д. Шарипов, Х.П.Жуманиёзов, Ж.З. Шерматов Ж.И.Алимжанова, М.М.Ганиева. МЕСТНОЕ КЕРАМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ (КЕРАМИЧЕСКИЕ ПЕГМАТИТЫ, ФАРФОРОВЫЕ КАМНИ, ГЛИНЫ, ГРАНИТЫ, КАОЛИНЫ)// Сборник трудов ТХТИ, г.Ташкент.

86. Р.В. Мкртчян, А.А. Исмаатов. Фарфор на основе кварц серицитовых пород Яккабагского месторождения// Узбекский химический журнал. №5, 1998 г.С. 55-58.

87. Сидоров Ю.И., Киричек А.А., Костюк Д.В., Бречко Г.И., Демура Л.Ю., Симоненко В.В. Временные органические связки в производстве керамических изделий // Стекло и керамика. – Москва, 1989, № 3. - С. 20-22.