

УДК 666.19

Ю.М.Чувашов, О.М.Яценко, Т.П.Трофімова, І.І.Дідук, Є.О.Рибалка, Н.І.Кошеленко, В.І.Божко
Інститут проблем матеріалознавства НАН України

ПРО ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ТА СТЕКОЛ ОСНОВНИХ МАГМАТИЧНИХ ГІРСЬКИХ ПОРІД БАЗАЛЬТОПОДІБНОГО СКЛАДУ

В статті приведені властивості розплавів та скла, отриманих плавленням гірських порід базальтоподібного складу; показаний вплив температури отримання розплаву та швидкості охолодження на властивості та структуру скла.

Ключові слова: *властивості, структура скла, розплав, охолодження.*

Вступ

Плавлення гірських порід відбувається в широкому температурному інтервалі до установаження рівноваги між твердою і рідкою фазами.

Розплави неорганічних стекел – рідини з структурою, що постійно змінюється і залежить від умов плавлення: середовища, температури та тиску. Структурні зміни залежать від ступеню розплавлення кристалів, наявності мікрогетерогенної структури, пов'язаної з ліквідаційними явищами [1-5].

Структура стекел та їх властивості пов'язані зі швидкістю охолодження розплаву. Стекла одного й того ж складу, отримані при різних швидкостях охолодження, мають різну структуру та властивості [6, 7].

Розплави стекел не мають явно визначеної температури затвердіння або плавлення. Вказані процеси відбуваються поступово в певному температурному інтервалі [7-9,11]. При охолодженні розплави переходять з рідкого стану в пластичний і далі в твердий, при нагріванні скло переходить з твердого стану в пластичний, при більш високих температурах – в рідкий.

Дослідження структури стекел важливо не лише як самостійного об'єкту, а й для отримання з них скляних волокон, т. я. суттєвої різниці між ними при дослідженні сучасними структурно-чутливими методами не виявлено [6, 10,11].

Раніше [3-5] встановлено, що структура скла в значній мірі визначається структурою рідкого розплаву, замороженого при швидкому охолодженні.

Методи досліджень

Класичні стекла з гірських порід отримували швидким охолодженням розплавів таким чином, щоб виключити кристалізацію.

Для встановлення наявності в даній речовині окремих структурних або функціональних груп атомів і їх відносну кількість використовувався метод інфрачервоної спектроскопії [12-14].

Рельєфна картина зображення масивного скла та волокон отримувалась із застосуванням мікроскопії з високим ступенем збільшувальної здатності.

Основна частина

В даній роботі для отримання стекел та волокон використані гірські породи базальтоподібного складу. Фазовий склад базальту представлений олігоклазом - ізоморфною сумішшю з 10-30 мас. % анортиту $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ та 70-90 мас.% $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (характерні піки – 2,0510; 2,1500; 2,5790; 2,8600; 2,9210; 3,2110; 4,0500 Å), фіксується присутність лабрадору (3,2200 Å), кварцу (3,3500 Å).

Різні види стекел отримували плавленням гірських порід базальтоподібного складу і аналізували вплив температури отримання розплаву та швидкості охолодження на їх властивості та структуру.

Дослідженнями встановлено, що при нагріванні сировини рідка фаза починає з'являтися при температурі 1100-1150 °С (утворюється магнетит), при досягненні 1180-1200 °С основна маса базальту (до 90 %) переходить в розплавлений стан незалежно від умов утворення вихідного кристалічного агрегату (фазового складу). Першим починає плавитися піроксен, при 1200 °С – плагіоклаз, при 1350 °С - отримане відносно однорідне гомогенне скло, вільне від магнетиту та без пухирців газів.

При нерівноваговому протіканні процесу кристалізації можливі різні зміни в кількісних співвідношеннях між вказаними кристалічними фазами, які залежать від умов мінералоутворення [15-17].

На рентгенограмі порошків склогрануляту (рис. 1) спостерігається відсутність рефлексів кристалічних фаз. Спектр складається з широкої гало компоненти, що відповідає, в основному, аморфному стану склогрануляту.

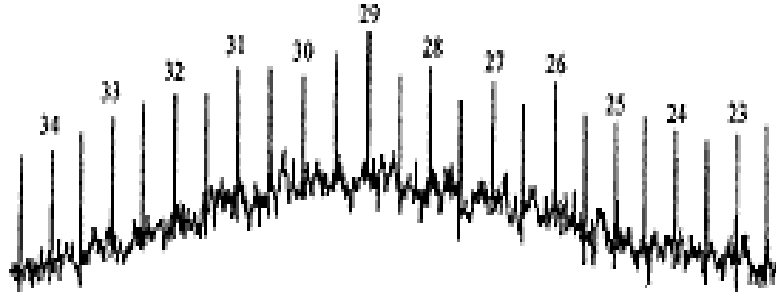


Рис. 1. Типова рентгенограма порошку склогрануляту на основі розплаву гірських порід базальтоподібного складу

Мікроструктура стекол суттєво залежить від хімічного складу та теплового минулого. Зміни в структурі скла викликають зміни оптичних властивостей (n - d, спектрів поглинання) [5]. Зміна параметрів ІЧ – спектрів (зміщення полос поглинання, зміна їх ширини, форми, величини поглинання), що відбуваються при переході із одного агрегатного стану в інший, розплавленні, розчиненні, зміні температури та тиску, свідчать про характер та величину міжмолекулярної взаємодії [12-14].

Проведені дослідження показали, що ІЧ – спектри поглинання стекол з базальтоподібних гірських порід різного мінералогічного та хімічного складу відрізняються між собою (рис. 2).

Загальним є те, що всі вони мають широкі інтенсивні полоси поглинання в області 400-1920 cm^{-1} . Найбільш інтенсивні з них: 780, 1200 та 1700 cm^{-1} .

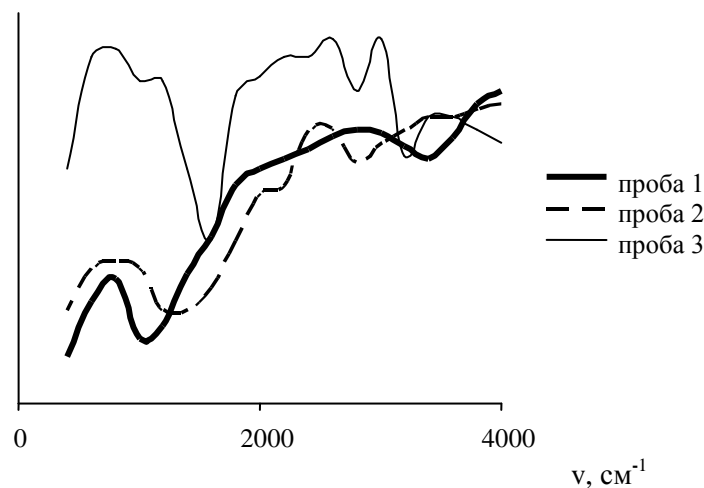


Рис. 2. ІЧ – спектри поглинання стекол з базальтоподібних гірських порід різного мінералогічного та хімічного складу

В області 2400 - 4500 cm^{-1} інтенсивні полоси поглинання відсутні. Для досліджуваних базальтових стекол характерний високий вміст не тільки оксидів заліза, а й оксидів кремнію, алюмінію, а також лужних та лужноземельних металів. В ІЧ-спектрах мають перевагу три характерні системи полос: інтенсивні полоси у 3432 cm^{-1} , 988 cm^{-1} , 700 cm^{-1} и 488 cm^{-1} . Полоса з частотою 3432 cm^{-1} належить валентним коливанням ОН-групи, з частотою 988 cm^{-1} – валентним асиметричним коливанням атомів кремнію і кисню в місткових зв'язках Si – O – Si, полосу з частотою 700 cm^{-1} приписують симетричним коливанням Al – O в тетраедрах $[\text{AlO}_4]$, а полосу у 488 cm^{-1} належить деформаційним коливанням. Оксиди алюмінію та заліза трохи зміщують полосу

поглинання силікатів [6, 18-20]. Окрім того, вони маючи власні полоси, ускладнюють спектри базальтових стекел. Найбільш інтенсивні власні полоси оксиду алюмінію лежать в областях 460 – 500 та 550 – 950 cm^{-1} . В спектрах з гірських порід базальтоподібного складу спостерігаються полоси поглинання, властиві вільному кремнезему (1200 cm^{-1}) з упорядкованим розташуванням атомів.

В процесі отримання стекел оксиди алюмінію та заліза вступають в хімічні реакції з SiO_2 , внаслідок чого можливе утворення силікатів з різним вмістом алюмінію та заліза. Спектри поглинання таких силікатів відрізняються від спектру чистого кремнезема. Накладання цих спектрів призводить до додаткового розмивання структури полос коливання. Останнє зумовлено утворенням груп, до складу яких входять атоми лужних та лужноземельних елементів. Структура полос поглинання при цьому розмивається.

Підвищення температури отримання силікатних розплавів гірських порід базальтоподібного складу суттєво не впливає на хімічний склад отриманих стекел (таблиця 1), впливаючи на їх структуру (рис. 3)

Таблиця 1.

Вплив температури на хімічний склад скла гірської породи

Температура отримання розплаву, °C	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	MgO	R_2O
Вихідна сировина	50,6	15,6	4,0	10,2	1,5	9,6	5,6	3,0
1400	51,0	15,2	5,9	8,0	1,6	3,3	5,6	2,9
1600	51,0	15,3	3,3	10,0	1,5	9,4	5,6	2,8
1750 -2200	51,3	15,6	3,2	10,8	1,4	9,3	5,7	2,5

На рис. 3 приведені ІЧ – спектри поглинання для стекел, температура отримання розплаву яких складала 1400, 1450, 1600, 1750 – 2200 °C.

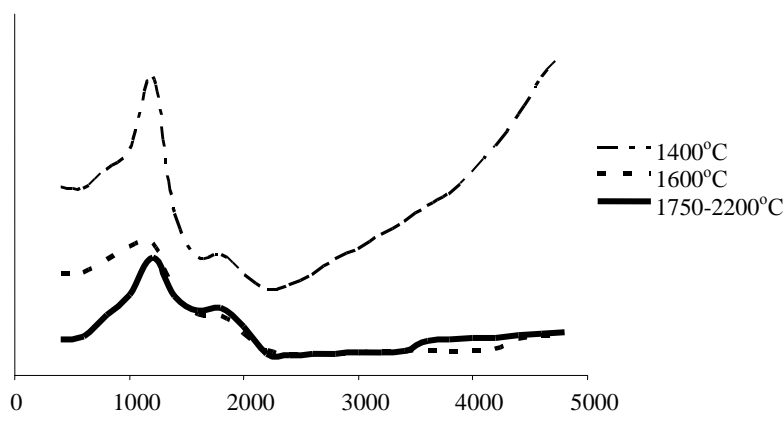


Рис. 3. ІЧ – спектри поглинання стекел з гірських порід базальтоподібного складу

Спектри поглинання відрізняються між собою, при цьому характерно зменшення поглинальних властивостей стекел отриманих при температурі від 1400-1450 до 1600 °C, температура в межах 1600-1700 °C практично не змінює поглинання, а збільшення температури до 2200 °C підвищує поглинальні властивості.

При достатньо високих температурах розплаву в отриманих стеклах суттєво зменшується число та розміри локальних зон з упорядкованою структурою – зменшується кількість і розміри кристалів в склі. По даним [6] для базальтових стекел вміст аморфної фази складає 23–32 %.

Ступінь аморфності стекел залежить від температури та часу плавлення.

На рис. 4 показані види стекол з гірських порід базальтоподібного складу.

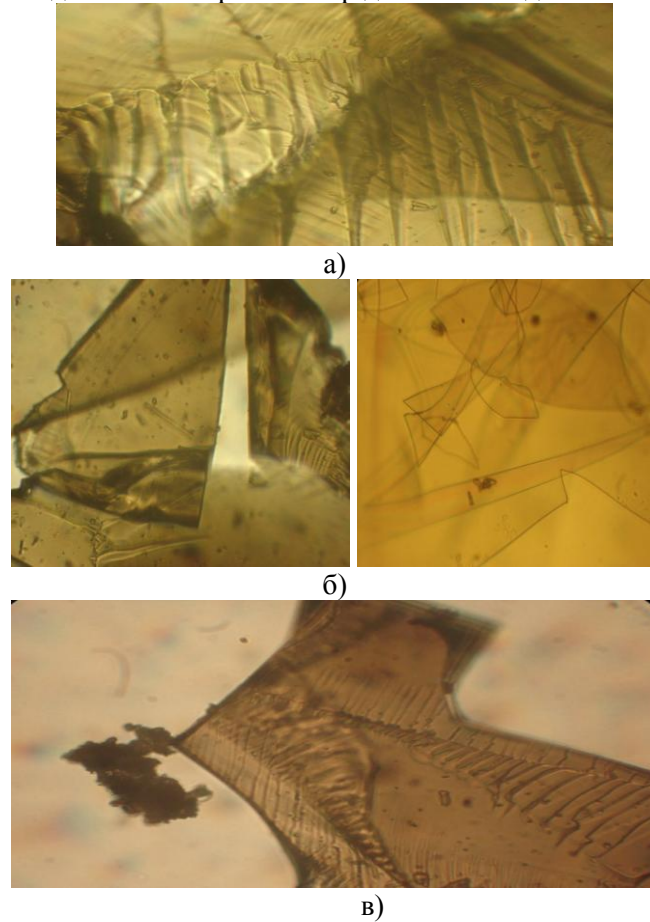


Рис. 4. Скло з розплавів гірських порід базальтоподібного складу. а) – прозоре скло; б) – скло з мікрровключеннями кристалів олівіну; в) – скло з мікрровключеннями кристалів олівіну, плагіоклазу та стекловатних агрегатів.

Використання стекол з розплавів гірських порід для виробництва волокон потребує наявності аморфного стану – не упорядкованої структури з випадково розміщеними в просторі сітчастими структурними вузловими центрами (структурними рупами SiO_4), в яких розміщені решта складових часток (наприклад, іони лужних та лужноземельних металів). При досить швидкому охолодженні типового розплаву скла, нагрітого до високої температури, не спостерігаються ознаки кристалізації, структура рідкорозплавленого стану „заморожується”, отримуючи назву переохолодженої рідини. Встановлено, що структура скла в волокні в значній мірі визначається структурою рідкого розплаву, замороженого при швидкому охолодженні [3, 18, 19].

Отримання освітленого (прозорого) розплаву в межах температур 1250 – 1450°C не завжди свідчить про завершення в ньому структурних процесів (рис. 4). Така ж картина спостерігається в мікрофотографіях отриманих з нього волокон (рис. 5).

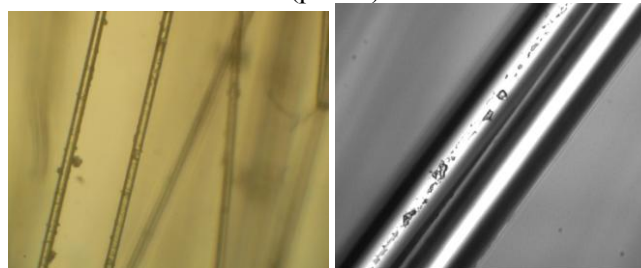


Рис. 5. Скловолокна з розплавів гірських порід базальтоподібного складу.

Висновки

Проведені дослідження підтвердили, що ІЧ – спектри поглинання стекол з базальтоподібних гірських порід різного мінералогічного та хімічного складу відрізняються між собою.

Підвищення температури отримання силікатних розплавів гірських порід базальтоподібного складу суттєво не впливає на хімічний склад отриманих стекол, змінюючи їх структуру.

1. Бартнев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. – М.: Госстройиздат, 1966. С. 216 – 217.
2. Бобкова Н.М., Трунец И.А. Влияние структурной неоднородности на физические и химические свойства стекол // Ликвационные явления в стеклах. – Л.: Наука. – С.36 -39.
3. Асланова М.С. Современные воззрения на прочность стеклянного волокна. – М.: Химия, 1965. С.32- 36.
4. Калинин Ю.К. Начальные стадии кристаллизации расплавов и стекол из основных пород // Проблемы каменного литья. 1968. Вып.2. С.55 – 60.
5. Власов А.Г., Флоринская В.А. Структура и физико – химические свойства неорганических стекол. – Л.: Химия 1975. – С. 358 – 360.
6. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М. : Теплоэнергетик. 2002. С. 24 – 35, 49 – 51.
7. Лебедева Г.А., Озерова Г.П., Калинин Ю.К. Классификация петругигического сырья. – Л.: Наука, 1979.- 120 с.
8. Кручинин Ю.Д., Хадыева Д.Ф. Структурные превращения при нагревании высокожелезистых стекол.- Физика и химия стекла, 1978, 4. №2, с.172-176.
9. Власов А.Г., Флоринская В.А. Структура и физико – химические свойства неорганических стекол. – Л.: Химия 1975. – С. 358 – 360.
10. Nave M. Sella C. // Compt. Rend. 1960. V. 250-251.
11. Асланова М.С. и др. // Доклады АН СССР. 1970. Т.194. №3. С. 558-560.
12. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, пер. с англ., М., 1961
13. Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул, пер. с англ., М., 1957.
14. Чулановский В. М., Введение в молекулярный спектральный анализ, 2 изд., М.—Л., 1951.
15. Котлова А.Г. Некоторые данные по кристаллизации базальтовых и пироксеновых расплавов и стекол.- Тр. Ин-та геологии, руд. месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, 1958, № 30, с. 55-88.
16. Волдан Я.И. Фазы, выпадающие при кристаллизации плавящихся пород.- В кн.: Плавящиеся камни. М.: Металлургиздат, 1959, с.66-81.
17. Волдан Я.И. Исследование процесса плавления и кристаллизации горных пород типа базальта.- В кн.: Проблемы каменного литья. Киев: Изд-во АН УССР, 1963, с.65-77.
18. Бобкова Н.М., Рудаков В.В. // Стекло и керамика. 1967. №6. С. 13 – 15.
19. Калинин Ю.К. Начальные стадии кристаллизации расплавов и стекол из основных горных пород // Проблемы каменного литья. 1974. – Вып. 2. С.57 – 61.
20. Марадудин А.А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Теоретические и экспериментальные аспекты влияния точечных дефектов и неупорядоченностей на колебания кристаллов / Пер. с англ. М.: Мир, 1968. – С.432-433.