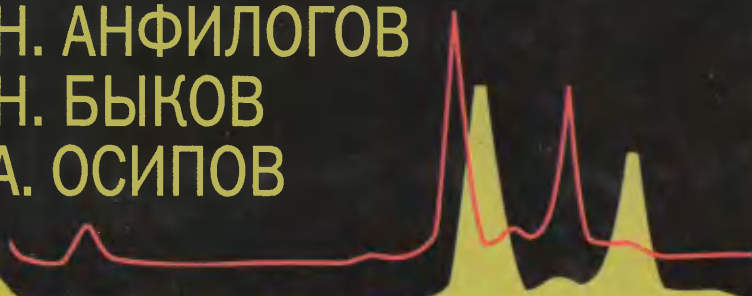
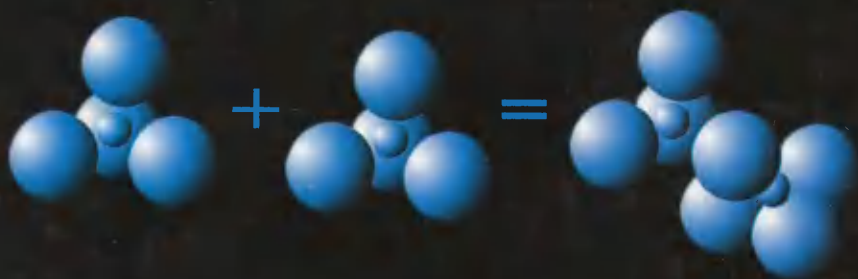


В.Н. АНФИЛОВ
В.Н. БЫКОВ
А.А. ОСИПОВ



Силикатные РАСПЛАВЫ



НАУКА

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ

В.Н. АНФИЛОВ

В.Н. БЫКОВ

А.А. ОСИПОВ

Силикатные РАСПЛАВЫ



МОСКВА НАУКА 2005

УДК 550.4
ББК 26.30
А73

Ответственный редактор
член-корреспондент РАН С.Л. ВОТЯКОВ

Рецензент
доктор геолого-минералогических наук Г.Б. ФЕРШТАТЕР

Анфилов В.Н.

Силикатные расплавы / В.Н. Анфилов, В.Н. Быков, А.А. Осипов ; [отв. ред. С.Л. Вотяков] ; Ин-т минералогии УрО РАН. – М. : Наука, 2005. – 357 с. – ISBN 5-02-032893-6.

В монографии обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований строения, термодинамики и физико-химических свойств силикатных расплавов. Приведены данные о структуре силикатных систем, полученные с помощью современных физических методов, в том числе метода высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния. Отдельные главы посвящены взаимодействию силикатных расплавов с такими компонентами, как галогениды, вода и углекислота.

Для научных работников, специализирующихся в области физико-химической петрологии и геохимии, химии и технологии силикатных систем, а также аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

По сети АК

ISBN 5-02-032893-6

© Российская академия наук, 2005
© Редакционно-издательское оформление. Издательство "Наука", 2005

ПРЕДИСЛОВИЕ

Силикатные расплавы и стекла, образующиеся при их охлаждении, составляют важнейший класс оксидных систем и играют большую роль как в природе (магматические расплавы), так и в различных отраслях промышленного производства.

Магматические расплавы являются многокомпонентными силикатными системами, в которых осуществляется взаимодействие между компонентами в широком интервале составов, температур и давлений. Поскольку непосредственные структурные исследования магматических расплавов невозможны, то весьма актуально изучение строения модельных расплавов в лабораторных условиях с последующей экстраполяцией к природным магмам.

Силикатные расплавы – стеклообразующие системы, и знание их строения необходимо для целенаправленного синтеза некристаллических силикатных материалов с заданными свойствами. Исследования силикатных расплавов и стекол как сложных неупорядоченных полимеризованных систем представляют собой и чисто научный интерес. В частности, такие исследования имеют большое значение для решения фундаментальной проблемы, связанной с природой стеклообразного состояния вещества.

В предлагаемой монографии рассмотрены основные представления и систематизированы современные экспериментальные данные о строении силикатных систем в расплавленном и стеклообразном состоянии, а также приведены оригинальные результаты, полученные авторами при исследовании силикатных стекол и расплавов спектроскопическими методами: комбинационного рассеяния (КР), инфракрасной (ИК) спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В первой главе обсуждены различные модели строения силикатных расплавов, процессы стеклования и общие представления о структуре стекол. Во второй главе приведены методики выполненных исследований, в том числе описана оригинальная установка для изучения различных силикатных расплавов методом спектроскопии комбинационного рассеяния непосредственно при

высоких температурах. Основу третьей главы составляют оригинальные данные, полученные при исследовании модельных щелочно-силикатных стекол методом спектроскопии КР. В ней также приведены результаты изучения особенностей строения силикатных стекол с двумя катионами-модификаторами. Четвертая глава посвящена исследованию силикатных расплавов методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света и сопоставлению структур силикатных расплавов и стекол. В пятой главе рассмотрено строение более сложных по составу силикатных стекол и расплавов с двумя катионами-стеклообразователями.

Существующие теории анионных равновесий проанализированы в шестой главе. Проблемы термодинамики силикатных расплавов обсуждены в седьмой главе. В восьмой и девятой главах соответственно рассмотрены кислотно-основные свойства силикатных расплавов и явления несмесимости в них. Основные физические свойства – плотность и вязкость – описаны в десятой главе.

Материал, представленный в главах 11–14 посвящен силикатно-галогенидным системам: рассмотрены фазовые равновесия в этих системах, физические свойства силикатно-галогенидных расплавов и их строение. Влияние воды и углекислоты на структуру и свойства силикатных расплавов обсуждено соответственно в главах 15 и 16.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 04-05-96053), а также Программой фундаментальных исследований № 9 Отделения наук о Земле РАН.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ

1.1. Природа химических связей в силикатах и силикатных расплавах

Элементарными структурными единицами силикатов независимо от их физического состояния являются тетраэдры SiO_4 . Молекулярные орбитали тетраэдра SiO_4 образуются за счет взаимодействия атомных $3s$ - и $3p$ -орбиталей кремния и $2p$ -орбиталей кислорода. При этом возникают 4 гибридных sp^3 -орбитали кремния, которые, перекрываясь с $2p$ -орбиталями кислорода, образуют связь s -типа. Максимум электронной плотности у этой связи находится на прямой, соединяющей центры атомов кремния и кислорода (рис. 1.1) [Либав, 1988]. Предполагается также, что происходит частичное перекрывание оставшихся $3d$ -орбиталей атома кремния с $2p$ -орбиталями атома кислорода с образованием π -связей. Максимум электронной плотности у этих связей не находится на линии, соединяющей центры атомов, что придает им характер кратных связей. Вопрос об участии $3d$ -орбиталей кремния в образовании π -связей в научной литературе обсуждается уже более 20 лет, но единого мнения о доле этих связей в силикатах у исследователей до сих пор нет. Воронков [Воронков, 1976] считал, что она может достигать 30%, а в отдельных случаях, когда длина связи Si-O сокращается до 0.154 нм, ее кратность приближается к двум. Однако по мере повышения точности спектроскопических методов и усовершенствования квантово-механических расчетов было установлено, что в действительности доля π -связей в силикатах не превышает нескольких процентов [Либав, 1988].

Атомы кислорода в тетраэдрах SiO_4 могут быть связаны с двумя или с одним атомом кремния. В первом случае образуются мостиковые связи Si-O-Si , во втором – немостиковые связи Si-O (при этом атомы кислорода являются концевыми и координируются катионами металла). В зависимости от соотношения чисел концевых (O_k) и мостиковых (O_m) атомов кислорода можно выделить 5 типов тетраэдров SiO_4 , которые являются основными структурными единицами силикатов и обозначаются Q^n , где n – число мостиковых атомов кислорода (рис. 1.2).

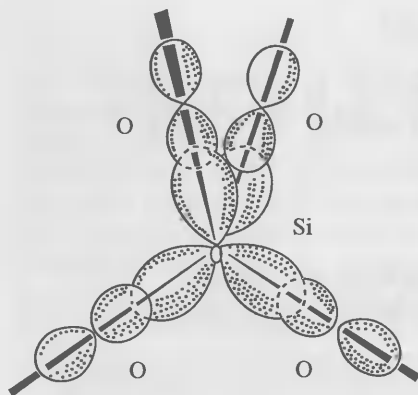


Рис. 1.1. Молекулярные орбитали тетраэдра SiO_4

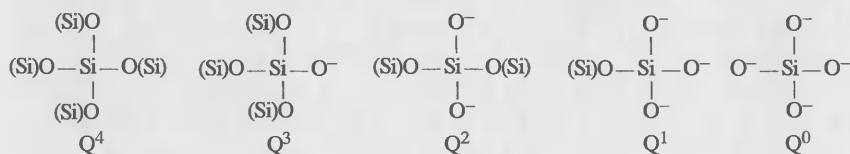


Рис. 1.2. Основные структурные единицы силикатов

В настоящее время структурные единицы Q^n широко используют для описания структуры силикатных расплавов и стекол, поскольку их концентрация может быть определена экспериментально методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и ядерного магнитного резонанса. Эти структурные единицы соединяются друг с другом мостиковыми связями и формируют анионный мотив в кристаллических силикатах, беспорядочную сетку в стеклообразных и силикатные анионы в расплавленных силикатах. Например, структурные единицы Q^2 , имеющие два концевых и два мостиковых атома кислорода, в расплавах могут входить в состав линейных $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{(2n+2)-}$ или кольцевых $\text{Si}_n\text{O}_{3n}^{3n-}$ анионов. В кристаллических метасиликатах они образуют цепочечные или реже кольцевые анионные мотивы, а в стеклообразных формируют искаженные кремнекислородные цепочки.

Катионы металла, координирующие концевые атомы кислорода тетраэдров SiO_4 , оказывают значительное влияние на длину связи этих атомов с кремнием $d(\text{Si}-\text{O}_k)$, а также на симметрию тетраэдра SiO_4 . Локализацию электронной плотности, рассчитанную на основе разностных диаграмм Фурье для протоэнстатита $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, и перенос электронной плотности в системе связей $\text{Si}-\text{O}_m-\text{Si}-\text{O}_k-\text{Mg}$ иллюстрирует рис. 1.3. При длине связи $\text{Si}-\text{O}_k$, равной 0.1602 нм, среднее расстояние от атома кремния до максимума электронной плотности составляет 0.071 нм.



Рис. 1.3. Локализация электронной плотности в системе связей $\text{Si}-\text{O}_m-\text{Si}-\text{O}_k-\text{Mg}$ в протоэнстатите [Лубау, 1988]

Такое же расстояние для мостиковой связи равно 0.114 нм при ее средней длине 0.1666 нм. Это обусловлено тем, что атом металла переносит больше электронной плотности на ближайший атом кислорода, чем атом кремния.

Концевой атом кислорода, в свою очередь, передает часть своей электронной плотности кремнию, что приводит к сдвигу электронной плотности между атомами Si и O к атому кремния и уменьшению $d(\text{Si}-\text{O}_k)$ по сравнению с $d(\text{Si}-\text{O}_m)$.

Другими важными параметрами, характеризующими симметрию тетраэдров SiO_4 , являются межтетраэдрические и внутритетраэдрические углы $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$. По данным расшифровки структур кристаллических силикатов угол $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ может изменяться от 98 до 122°, а угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ — от 120 до 180°. Для примера в табл. 1.1 приведены характеристики группы $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ в ряде кристаллических диортосиликатов. Значение угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ меняется в них от 128 до 180° и определяется структурным мотивом, который, в свою очередь, определяется положением катионов в кристаллической структуре. Величина угла $\text{O}_k-\text{Si}-\text{O}_m$ варьирует от 105 до 108.7°, а угла $\text{O}_k-\text{Si}-\text{O}_k$ — от 110.1 до 114.3°. В правильном тетраэдре SiO_4 все углы $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ должны быть равны 109°47'. Отклонения валентных углов от идеальных обусловлены различными длинами концевых и мостиковых связей, а также влиянием ближайшего окружения концевых атомов кислорода. Наиболее сильно это влияние в кристаллических силикатах, катионный мотив структуры и координационное число концевых атомов кислорода в которых определяются размерами и ионным потенциалом катионов металла.

Вследствие термической диссоциации в силикатных расплавах поле катионов вокруг тетраэдров Q^n усредняется, и искажение их симметрии вызывается только неравенством длин связей $\text{Si}-\text{O}_k$ и $\text{Si}-\text{O}_m$. В результате пять типов тетраэдров Q^n в расплавах должны иметь свои, характерные только для данного типа, значения длин связей $\text{Si}-\text{O}$ и углов между ними.

Результаты исследований силикатных расплавов щелочных и щелочноземельных металлов [Waseda, Toguri, 1977a,b; Ватолин,

Таблица 1.1

Длины связей (Å) и валентные углы (град) в группах $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$
в кристаллических силикатах

Силикат	$\overline{d(\text{Si}-\text{O}_\text{K})}$	$\overline{d(\text{Si}-\text{O}_\text{M})}$	Δd	$\overline{\angle(\text{O}_\text{K}-\text{Si}-\text{O}_\text{K})}$	$\overline{\angle(\text{O}_\text{K}-\text{Si}-\text{O}_\text{M})}$	$\overline{\angle(\text{O}-\text{Si}-\text{O})}$
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_4$	1.618	1.666	0.045	110.1	108.7	128.2
$\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	1.618	1.645	0.027	111.6	107.2	130.2
$\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1.631	1.613	-0.016	107.0	111.6	132.6
$\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$	1.613	1.648	0.035	112.2	106.3	136.2
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	1.605	1.668	0.063	112.2	107.7	137.2
$\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	1.626	1.653	0.027	110.2	108.7	137.2
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	1.609	1.649	0.040	114.3	105.0	139.4
ScSi_2O_7	1.630	1.605	0.025	112.3	106.5	180.0
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1.626	1.626	0.000	112.2	107.7	180.0
$\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	1.621	1.675	0.054	111.8	107.0	180.0

Таблица 1.2

Структурные характеристики расплавов состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$
в зависимости от температуры

Координация	R_{ij} (Å) при $T(^{\circ}\text{C})$			Z_{ij} при $T(^{\circ}\text{C})$		
	1100	1400	1600	1100	1400	1600
Si-O	1.61	1.62	1.61	3.8	3.7	3.8
Li-O	2.08	2.08	2.06	4.0	3.6	3.5
O-O	2.66	2.65	2.66	5.6	5.7	5.7
Si-Si	3.13	3.15	3.16	3.8	3.6	3.5

[Пастухов, 1980] показали, что основные параметры, характеризующие тетраэдры SiO_4 (среднее расстояние Si-O и координационное число атомов кремния по кислороду), не зависят от температуры расплава (табл. 1.2). Вместе с тем при изменении этих параметров меняются характеристики, обусловленные особенностями строения силикатных анионов и их пространственным расположением друг относительно друга (координационное число $Z_{\text{Si-Si}}$ и расстояния $R_{\text{Si-Si}}$).

Различия в строении структурных единиц Q^n с разным числом концевых и мостиковых атомов кислорода в значительной степени определяют принцип конструирования анионных мотивов в кристаллических силикатах и анионов в силикатных расплавах. Особенно наглядно он проявляется в кристаллических силикатах: силикаты каждого подкласса, как правило, построены из однотипных тетраэдров SiO_4 . В расплавах этот принцип нару-

шается из-за конечного размера анионов. Например, тетраэдры Q^1 , имеющие по 3 концевых атома кислорода, могут совмещаться с тетраэдрами Q^2 , располагаясь на концах цепочечных анионов $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{(2n+2)-}$. Аналогичным образом, тетраэдры Q^3 , имеющие один концевой атом кислорода, совмещаются с тетраэдрами Q^4 , располагаясь в поверхностном слое глобул, внутренняя часть которых сложена тетраэдрами Q^4 [Анфилов и др., 1987].

1.2. Основные представления о структуре силикатных расплавов и стекол

Впервые идея о том, что в силикатных расплавах тетраэдры SiO_4 объединяются в кремнекислородные анионы различной сложности была высказана О.А. Есиным [Есин, 1946] на основании исследований электропроводности расплавов. В дальнейшем Бокрисом [Bockris, Lowe, 1954; Bockris et al., 1955] была предложена модель дискретных анионов, согласно которой при добавлении SiO_2 к ортосиликату происходит полимеризация тетраэдров SiO_4 и в расплаве образуются цепочечные силикатные анионы. С повышением концентрации SiO_2 длина цепочек увеличивается, они становятся неустойчивыми и сворачиваются в кольца $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$. При дальнейшем увеличении содержания SiO_2 в расплаве появляются силикатные анионы $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ и $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ с более высокой степенью полимеризации. В области с большим содержанием кремнезема некоторая его часть находится в виде айсбергов – микрообластей со структурой SiO_2 , окруженных расплавом с более высоким содержанием катионов-модификаторов. Эта модель позволила объяснить слабое изменение парциального молярного объема SiO_2 при изменении концентрации M_2O от 0 до 33% и резкое изменение коэффициента термического расширения расплава при 12% M_2O . Следует отметить, что модель Бокриса носит качественный характер. Присутствие в силикатных расплавах дискретных кольцевых анионов экспериментально не было доказано, их существование предполагалось из анализа зависимостей свойств расплавов от состава.

Выше отмечено, что основной особенностью структуры силикатных расплавов является существование сложных силикатных анионов, которые в определенном отношении подобны молекулам полимеров. Это дало возможность использовать для описания структуры расплавов принципы физической химии

полимеров. Детально полимерная модель Флори [Flory, 1973], а также структурные модели других авторов изложены в главе 6.

Одной из фундаментальных особенностей силикатных расплавов является их способность при быстром охлаждении переходить в стеклообразное состояние. При стекловании расплава происходит резкое изменение его термодинамических характеристик: энтальпии, объема, а также их производных – теплоемкости и термического расширения. При этом изменяются и физические свойства, например вязкость. Если расплав первоначально находился в равновесии и один из термодинамических параметров, например температура, начал меняться, то происходит переход системы в новое состояние равновесия, сопровождающийся перестройкой структуры. Этот процесс получил название “структурная релаксация” [Мазурин, 1986; Moynihan, 1995]. При ступенчатом изменении температуры термодинамические свойства и структура расплава переходят к новому состоянию равновесия не мгновенно, а в течение некоторого времени – времени структурной релаксации (τ). При понижении температуры значение τ быстро увеличивается и, соответственно, скорость структурной релаксации уменьшается.

Если охлаждение расплава происходит со скоростью

$$q = \frac{\Delta T}{\Delta t},$$

то при высоких температурах, расплав ведет себя как жидкость: время структурной релаксации значительно меньше Δt ($\tau \ll \Delta t$), так что система успевает прийти в равновесие при изменении температуры. Диапазон температур $\tau \approx \Delta t$ называют интервалом стеклования, который достаточно узок и характеризуется температурой стеклования (T_g). Температура стеклования зависит от скорости охлаждения расплава (рис. 1.4). Видно, что T_g , определенная по температурной зависимости теплоемкости, возрастает с увеличением скорости охлаждения расплава. Температура стеклования зависит также от состава расплава. Изменение T_g в зависимости от содержания оксида натрия в расплавах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ иллюстрирует рис. 1.5.

При дальнейшем снижении температуры скорость релаксации становится настолько медленной ($\tau \gg \Delta t$), что структура не успевает перестроиться и прийти в равновесное состояние. Она “замораживается” и вещество приобретает механические и термодинамические свойства твердого тела, т.е. образуется стекло. В соответствии с этим “стеклом называют аморфное, термодинамически нестабильное, но кинетически устойчивое вещество, образующееся в результате замораживания структуры

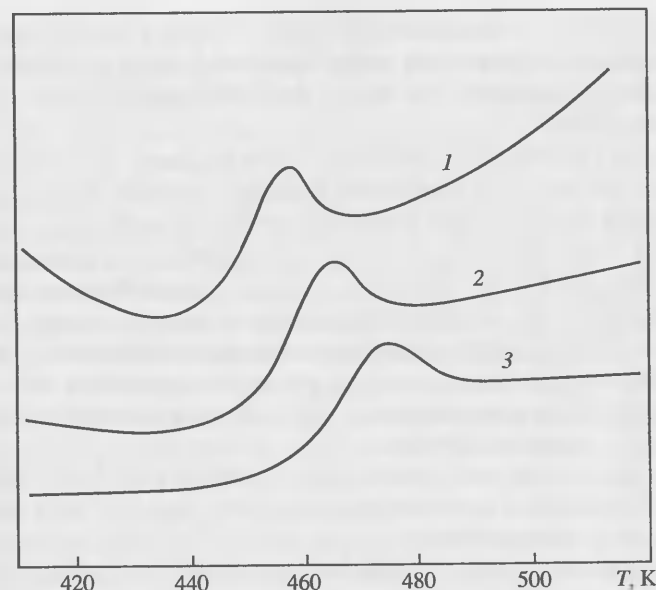


Рис. 1.4. Изменение температуры стеклования расплавов As_2Se_3 при скорости охлаждения 1.25 (1), 5 (2) и 20 град/мин (3) по данным метода дифференциальной сканирующей калориметрии [Moynihan, 1995]

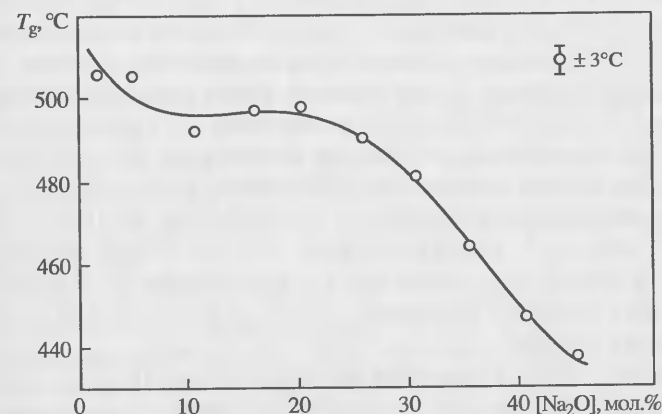


Рис. 1.5. Изменение температуры стеклования расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в зависимости от содержания оксида натрия [Dingwell, 1995]

жидкости при снижении ее температуры...” [Мазурин, 1991]. Вещество в стеклообразном состоянии метастабильно, т.е. его внутренняя энергия выше энергии соответствующего кристаллического вещества при тех же условиях, поэтому в стекле, в частности, наблюдается тенденция к самопроизвольной кристаллизации. Немилым стеклообразное состояние определено как

"особое состояние жидкой фазы, обладающее способностью к постепенной стабилизации термодинамического потенциала (и всех свойств, зависящих от него) без изменения состава фазы" [Немилов, 1991].

Первой гипотезой о строении стекла была кристаллитная теория [Лебедев, 1921], которая оказала существенное влияние на развитие взглядов на природу стеклообразного состояния. Согласно этой модели строение силикатных стекол можно представить как совокупность случайно ориентированных небольших высокодисперсных кристаллов (кристаллитов). В основу теории были положены исследования зависимостей различных физико-химических свойств стекол (показателя преломления, термического расширения, двойного лучепреломления) от их термической предыстории.

В дальнейшем для обоснования кристаллитной гипотезы были использованы данные рентгеновской дифракции в стеклах. В отличие от рентгенограмм кристаллов полосы на рентгенограммах стекол сильно уширены, однако их расположение отвечает положению полос на рентгенограммах кристаллов соответствующего состава. Такую дифракционную картину должны давать вещества, состоящие из очень маленьких кристаллов. Было показано [Valenkov, Poray-Koshitz, 1936], что экспериментальная кривая распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей хорошо согласуется с вычисленной, если предположить, что размеры кристаллитов составляют 15–20 Å. Термообработка стекол приводит к тому, что пики на кривых интенсивности рассеяния становятся более резкими и появляются новые максимумы [Валенков, Порай-Кошиц, 1949]. Авторы связали эти изменения с увеличением размера кристаллитов. С позиций кристаллитной теории были интерпретированы данные по дифракции электронов и ИК-спектры силикатных стекол [Шишаков, 1954; Алейников и др., 1965; Флоринская, 1965].

Первоначально кристаллиты рассматривали как маленькие кристаллы, а стекло как совокупность таких кристаллов. Но в дальнейшем стала ясна неудовлетворительность такой точки зрения и прежде всего потому, что на границах кристаллитов должны были бы возникать большие напряжения. Поэтому были сделаны предположения об искажении внешних краев кристаллитов и о существовании аморфных прослоек между ними [Randall, 1934]. Однако это не устранило всех затруднений, так как, с одной стороны, жесткость связей в кремнекислородных тетраэдрах приводит к тому, что они не могут сильно искажаться, обеспечивая сопряжение кристаллитов друг с

другом. С другой стороны, предположение о наличии значительных аморфных прослоек неизбежно ведет к заключению о том, что беспорядок, существующий на границах кристаллитов, должен распространиться на сами кристаллиты [Займан, 1982].

Важным следствием кристаллитной теории является то, что она предсказывает химическую неоднородность стекол. Большой вклад в изучение гетерогенного строения силикатных стекол внес И.В. Гребенщиков. На основании результатов исследования химической устойчивости стекол он предположил, что стекла имеют прочный кремнеземистый скелет, пропитанный силикатами щелочных и щелочноземельных металлов [Гребенщиков, Фаворская, 1931]. Прямое доказательство химически неоднородного строения стекол впервые было получено при изучении натриевоборосиликатных стекол методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [Porai-Koshitz, Andreev, 1958; Андреев, Порай-Кошиц, 1958]. Было показано, что размеры областей неоднородности увеличиваются при термообработке до 1000 Å. Затем микрон неоднородное строение стекол было обнаружено этим же методом в двухкомпонентных натрий-силикатных стеклах [Порай-Кошиц, Аверьянов, 1969]. Электронно-микроскопические исследования стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ показали существование каплевидных областей неоднородностей после тепловой обработки стекол, состав которых стремится к составу определенных химических соединений [Андреев, Аверьянов, 1965; Фогель, 1965]. В работе [White, 1982] с учетом результатов изучения спектров КР силикатных стекол было предположено, что стекла и расплавы, из которых эти стекла приготовлены, уже содержат микрообласти определенной структуры, которые после термообработки образуют отдельные фазы.

Новую теорию строения стекол – теорию неупорядоченной сетки – предложил Захариасен [Zachariasen, 1932]. Этой теорией предусмотрены следующие правила образования стекла оксидом A_mO_n : 1) любой атом кислорода связан не более чем с двумя атомами А; 2) число атомов кислорода, окружающих атомы А, должно быть малым; 3) кислородные полиэдры соединяются друг с другом вершинами, а не ребрами или гранями; 4) в трехмерной сетке по крайней мере три вершины каждого кислородного полиэдра должны одновременно принадлежать другим полиэдрам.

Согласно модели Захариасена, структура силикатных стекол представляет собой трехмерную неупорядоченную сетку, при этом существует большое сходство между строением стекол и соответствующих кристаллов в области ближнего порядка.

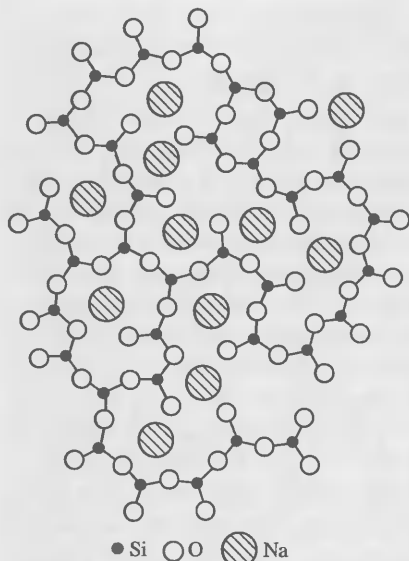


Рис. 1.6. Схематическое изображение неупорядоченной сетки стеклообразного $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Основное отличие между ними состоит в том, что в стекле относительное расположение кремнекислородных тетраэдров является беспорядочным, тогда как в кристаллах межтетраэдрические углы принимают определенные значения. Структура стеклообразного кремнезема представляет собой каркас из тетраэдров SiO_4 , беспорядочно соединенных друг с другом. Каркас характеризуется бесконечно большой "элементарной ячейкой", среди атомов этой

ячейки нет структурно эквивалентных. Введение оксидов-модификаторов приводит к разрыву отдельных мостиковых связей и образованию немостиковых атомов кислорода, которые статистически распределяются в структуре стекла. Катионы-модификаторы располагаются в пустотах каркаса рядом с немостиковыми атомами кислорода и компенсируют их избыточный отрицательный заряд (рис. 1.6).

Экспериментальное обоснование теории Захариасена получила в работах Уоррена [Warren, 1933; Warren, Biscoe, 1938]. Используя анализ Фурье для интерпретации дифрактограмм силикатных стекол, он показал, что ориентация соседних кремнекислородных тетраэдров относительно связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ является случайной. Хэгг [Hagg, 1935] развил модель Захариасена. Он предположил, что в переохлажденных расплавах существуют анионные группировки более крупные, чем основные структурные единицы. Эти группировки нерегулярные и настолько сильно связанные, что подавляют рост зародышей кристаллов и способствуют образованию стекла.

Если первоначально кристаллитную теорию и теорию неупорядоченной сетки противопоставляли друг другу, то в дальнейшем шло их сближение. Кристаллиты стали рассматривать как максимально упорядоченные области общей пространственной сетки, а описание стекла в виде беспорядочной сетки было признано лишь среднестатистической картиной, которая не отражает всех особенностей строения стекла [Порай-Кошиц, 1955].

На Втором Всесоюзном совещании по строению стекла был сделан вывод о том, что развитие кристаллитной теории и теории беспорядочной сетки привело к единому мнению по вопросу упорядоченности в расположении атомов в стеклах [Решение совещания, 1955]. Рассматривая развитие этих двух концепций уже с современной точки зрения, Райт [Райт, 1998] сделал вывод о том, что современные кристаллитная теория и теория неупорядоченной сетки для традиционных оксидных стекол исходят из концепции непрерывной сетки и различаются главным образом в отношении величины флуктуаций среднего порядка, который должен быть в любой такой сетке, а также пространственного распределения дефектов. Кроме того, и современная кристаллитная теория, и модифицированная теория неупорядоченной сетки включают химическую микронеоднородность для многокомпонентных стекол.

Другой аспект, касающийся строения силикатных стекол, был отражен в работе Мюллера [Мюллер, 1968], который связал стеклообразование с особенностями химической связи между структурными единицами. Он считал, что в системах, способных к стеклообразованию, преобладают направленные связи с пониженным радиусом действия. Такими являются ковалентные связи, действующие между атомами в тугоплавких оксидах элементов III–V групп Периодической системы. В зависимости от валентности этих элементов реализуются тригональные или тетраэдрические конфигурации связей, вследствие чего становится возможным образование неупорядоченных сеток. Близкодействующие ковалентные связи препятствуют перестройке структуры при охлаждении расплава и подавляют его кристаллизацию. Для силикатных стекол, состав которых близок к составу метасиликата, Мюллер предложил модель, предусматривающую наличие в стекле метасиликатных цепочек, связанных между собой квадрупольным взаимодействием концевых дипольных групп $\text{Si}-\text{O}^-\dots\text{R}^+$. В последнее время эта модель развивается, в частности Варшалом [Варшал, 1993], который предложил полимерную модель силикатных стекол, основанную на сходстве между структурами исходных стекол и образующихся из них стабильных и метастабильных кристаллических фаз. Роль полимерных комплексов играют кремнекислородные группировки, а межмолекулярные связи осуществляются за счет взаимодействия диполей $\text{Si}-\text{O}^-\dots\text{R}^+$. В отличие от модели Мюллера автор предполагает существование кремнекислородных комплексов с полуторным или двойным кремнекислородным слоем в области составов между дисиликатом и кремнеземом.

Аналогичные представления развивал Тарасов [Тарасов, 1979], считавший основной особенностью структуры силикатных стекол наличие прочного кремнекислородного каркаса (трехмерного, листового, цепочечного) и катионов-модификаторов. Внутри каркаса действуют сильные ковалентные связи, а взаимодействие катионов-модификаторов с каркасом в основном кулоновское. Измерение теплоемкости силикатных стекол и анализ полученных результатов с применением квантовой теории теплоемкости каркасных, слоистых и цепочечных структур позволили Тарасову сделать вывод о том, что основной молекулярной единицей таких стекол являются кремнекислородные цепочки, соединенные в пространственную сетку.

Важной проблемой при исследовании структуры силикатных стекол является пространственное распределение катионов-модификаторов и упорядоченность их ближайшего окружения. Традиционно считалось, что эти катионы распределены в беспорядочной сетке стекла статистически и находятся вблизи немостиковых атомов кислорода. Однако в работе [Пайт, 1998] на основании современных дифракционных данных и результатов, полученных методом EXAFS, сделан вывод о том, что катионы-модификаторы адаптируют свое локальное окружение, создавая координационные полиэдры, подобные полиэдрам в кристаллических силикатах. Согласно Гаскеллу [Гаскелл, 1998] локальная упорядоченность ближайшего окружения катионов-модификаторов есть следствие существования в силикатных стеклах некоторого среднего порядка.

На X Совещании по стеклообразному состоянию было отмечено, что, несмотря на длительную историю изучения стеклообразного состояния, адекватной структурной модели стекол все еще не существует [Гаскелл, 1998]. В связи с этим принципиально важным является исследование строения силикатных стекол и расплавов современными структурными методами, особенно методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Этот метод дает количественную информацию о локальной структуре не только стекол, но и расплавов при высоких температурах. Полученные данные могут быть использованы, с одной стороны, для оценки корректности той или иной структурной модели, а с другой – могут стать основой для развития представлений о строении силикатных расплавов и стекол, а также механизме перехода расплав–стекло.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ

2.1. Аппаратура

Одним из наиболее эффективных методов изучения строения силикатных расплавов и стекол является метод комбинационного рассеяния света. Комбинационное рассеяние представляет собой нерезонансный процесс и интенсивность линий в спектре КР составляет 10^{-6} – 10^{-10} от интенсивности возбуждающего излучения, поэтому к используемой в эксперименте аппаратуре предъявляют повышенные требования. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовали светосильный спектрометр ДФС-24. В качестве источника возбуждения применяли гелий-неоновые лазеры ЛГ-75, ЛГ-38 (длина волны 632.8 нм, мощность 25 и 50 мВт соответственно), аргонные лазеры ЛГН-404 и ЛГН-503 непрерывного действия (длина волны 488 нм, мощность излучения 1 Вт), импульсный неодимовый лазер ЛТИ-701 (длина волны 532 нм, мощность 1 Вт). Спектры регистрировали по постоянному току, по переменному току при модуляции лазерного излучения (селективные усилители У2-8, UNIPAN-233), а также методом счета фотонов, который был реализован на основе блоков систем ВЕКТОР и КАМАК.

Особую сложность представляла регистрация спектров комбинационного рассеяния силикатных расплавов при высоких температурах*. Экспериментальные проблемы обусловлены необходимостью регистрации слабого спектра КР на фоне сильного теплового излучения от нагретого образца и печи, а также

* Для сопоставления спектров, полученных при разных температурах, была проведена корректировка спектров на термическую населенность колебательных уровней [Mysen et al., 1982a]:

$$I_{\text{кор}} = \frac{I\nu_0^3 [-\exp(-h\nu_0/kT) + 1]\nu}{(\nu_0 + \nu)^4},$$

где $I_{\text{кор}}$ – скорректированная интенсивность; I – измеренная интенсивность; ν_0 – волновое число линии возбуждения спектра КР; ν – текущее волновое число; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; T – температура.

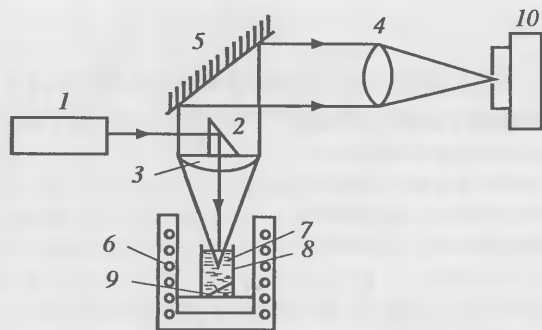


Рис. 2.1. Оптическая схема осветителя высокотемпературной установки для регистрации спектров КР расплавов

1 – лазер, 2 – поворотная призма, 3 – фокусирующая линза, 4 – собирающая линза, 5 – плоское зеркало, 6 – нагревательная печь, 7 – тигель с расплавом, 8 – диафрагма, 9 – зеркало, 10 – спектрометр ДФС-24

отсутствием прозрачных материалов для оптических окон, способных находиться в контакте с силикатными расплавами (поэтому были использованы безоконные оптические ячейки). Для регистрации спектров КР расплавов создана оригинальная высокотемпературная экспериментальная установка на базе спектрометра ДФС-24 [Быков и др., 1997]. Эта установка характеризуется следующими особенностями:

- освещение образца проводится по 180-градусной геометрии, при этом расплав находится в платиновом тигле в вертикальной нагревательной печи;
- возбуждение производится импульсным лазером и используется стробируемая система счета фотонов;
- управление спектрометром, накопление и обработка спектров осуществляются компьютером типа IBM PC.

Нами создан специальный осветитель, который устанавливают в спектрометр ДФС-24 вместо стандартного осветителя. Он позволяет регистрировать спектры КР расплава, находящегося в платиновом тигле в нагревательной печи. Оптическая схема этого осветителя приведена на рис. 2.1. Линзу 3 с приклеенной к ней маленькой поворотной призмой 2 используют как для фокусировки лазерного излучения на образце, так и для сбора рассеянного излучения. Параллельный пучок рассеянного света, отраженный плоским зеркалом 5, собирается линзой 4, взятой из стандартного осветителя, на входной щели спектрометра. Для уменьшения рассеяния лазерного излучения непосредственно в тигель устанавливают платиновую диафрагму 8 и зеркало 9, которое представляет собой полированную платиновую пластинку.

Чтобы исключить тепловой фон при регистрации спектров КР при высоких температурах, необходимо применять модулированное лазерное излучение. При этом наибольшая эффективность достигается при использовании мощных лазеров с модулированной добротностью и стробируемой системы счета фотонов, открывающейся только на время действия лазерного импульса [Кудрявцев, Соболев, 1984]. При использовании лазера ЛТИ-701 (частота 8 кГц, длительность импульса на оптико-акустическом затворе 2 мкс) эта система регистрации обеспечивает подавление теплового фона в 25 раз при сохранении сигнала КР практически неизменным.

При проведении эксперимента платиновый тигель с предварительно наплавленным стеклом помещали в вертикальную нагревательную печь, установленную на юстировочном столике под осветителем спектрометра. Измерение, регулирование и стабилизацию температуры расплава осуществляли с помощью регулятора температуры, созданного на базе прибора Р-25-2, который обеспечивал стабилизацию температуры с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ в течение эксперимента.

Для получения количественной информации о структуре силикатных стекол и расплавов было проведено моделирование высокочастотной ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) области спектров КР на компьютере с помощью программы PEAKFIT, которая обеспечивает разложение огибающей линии спектров на составляющие.

Инфракрасные спектры пропускания силикатных стекол в средней области ($400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) получены с использованием спектрометра SPECORD-75IR. Образцы для исследования были приготовлены в виде спиртовой суспензии на окнах из KBr по стандартной методике.

Для регистрации* ИК-спектров излучения систем силикатный расплав–расплавленная соль была использована высокотемпературная экспериментальная установка, созданная на основе однолучевого спектрометра ИКС-21 [Хохряков и др., 1986]. Оптическая схема установки представлена на рис. 2.2. Поток инфракрасного излучения от исследуемого расплава, который находится в платиновом тигле 1, отражается от плоского зеркала 2 и сферическим зеркалом 3 фокусируется на входной щели монохроматора. Осветитель герметично закрывается оптическими окнами из CsI, чтобы предотвратить попа-

* Авторы выражают благодарность А.А. Хохрякову за предоставленную возможность проведения экспериментов в Институте металлургии УрО РАН.

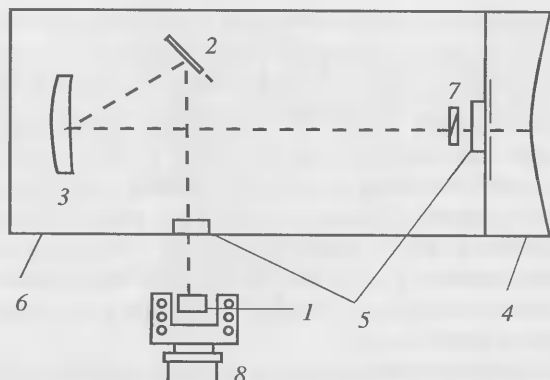


Рис. 2.2. Оптическая схема высокотемпературной экспериментальной установки для регистрации ИК-спектров расплавов

1 – платиновый цилиндрический тигель, 2 – плоское зеркало, 3 – базовое сферическое зеркало, 4 – монохроматор, 5 – оптические окна из монокристаллов CsI, 6 – корпус осветителя, 7 – селективный модулятор, 8 – подъемно-юстировочное устройство

дание в камеру паров воды и углекислого газа. Во время измерения осветитель и монохроматор заполняют сухим азотом. Платиновый тигель с расплавом помещают в высокотемпературную оптическую ячейку, заполненную очищенным гелием.

Измерение ИК-спектров излучения проводили с помощью селективного усилителя. Сначала измеряли излучательную способность чистой расплавленной соли – растворителя. Затем в расплаве растворяли силикатное стекло и измеряли ИК-спектр излучения расплавленной смеси относительно растворителя. Используемые в эксперименте галогениды щелочных металлов (NaCl, KCl, CsF) были дополнительно очищены от следов примесей методом зонной плавки [Шишкин, Митяев, 1982].

Спектры ЯМР высокого разрешения с вращением образца под магическим углом сняты в Институте оптики и квантовой электроники Университета Фридриха Шиллера (Йена, Германия). Спектры ЯМР ^{29}Si зарегистрированы на спектрометре "Tesmag" при напряженности внешнего магнитного поля 7.05 Тл (59.59 МГц для ^{29}Si). Продолжительность импульса 1 мкс, время задержки 214 с, частота вращения образца 10 кГц. Спектры ЯМР ^{27}Al зарегистрированы на спектрометре "Bruker AMX-400" при напряженности внешнего магнитного поля 9.4 Тл (104.26 МГц для ^{27}Al). Ширина импульса 1 мкс, время задержки 100 мс, частота вращения образца 12.5 кГц. Химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана для ^{29}Si и 1 М раствора $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для ^{27}Al . Компьютерное моделирование

спектров ЯМР ^{29}Si силикатных стекол проводили, используя программу PEAKFIT.

Для синтеза силикатных стекол брали аморфный SiO_2 квалификации "чда", Al_2O_3 квалификации "хч", соответствующие карбонаты (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3) квалификации "хч" и "осч". Шихту тщательно перемешивали в ступке со спиртом, высушивали и плавил в платиновом тигле в силитовой печи при температуре ~ 1623 К до полной гомогенизации расплава. Затем расплав отливали в графитовую форму и охлаждали на воздухе. Образцы стекол для спектроскопии комбинационного рассеяния вырезали в виде параллелепипедов размером $5 \times 8 \times 12$ мм, четыре грани которых шлифовали и полировали до получения поверхности оптического качества. При проведении экспериментов по высокотемпературной спектроскопии КР стекла предварительно наплавляли в маленьких платиновых тиглях, которые затем помещали в нагревательную оптическую ячейку экспериментальной установки.

Аттестацию образцов проводили методами "мокрой" химии, рентгено-флюоресцентного анализа (VRA-20) и микрозондового анализа (JCSA-733).

2.2. Интерпретация колебательных спектров силикатных стекол

Одними из первых и наиболее существенных работ по изучению колебательных спектров силикатов и силикатных стекол являются исследования [Schaefer et al., 1934; Matossi, Bronder, 1938]. Авторы на основе большого экспериментального материала попытались найти связь между особенностями строения ИК-спектров и структурой силикатов. При интерпретации спектров они исходили из колебаний тетраэдров SiO_4 . Для них характерны 9 нормальных колебаний: одно полносимметричное, одно дважды вырожденное и два трижды вырожденных. Полосы в колебательных спектрах были приписаны соответствующим колебаниям тетраэдров SiO_4 . Этот подход подвергнут критике в работе [Колесова, 1954], в которой показано, что при интерпретации колебательных спектров силикатных стекол и кристаллов необходимо рассматривать колебания кремнекислородных тетраэдров, связанных друг с другом. Такие расчеты были проведены Степановым и Примой [Степанов, Прима, 1958], которые рассмотрели колебания цепочек связанных тетраэдров SiO_4 .

слоев и трехмерных каркасов на основе хорошо известного в молекулярной спектроскопии метода Ельяшевича–Вильсона.

В работе [Gaskell, 1970] предпринята попытка описать колебательные спектры стекол как суперпозицию предельных колебаний регулярных анионов, при этом предполагалось что угол Si–O–Si между кремнекислородными тетраэдрами изменяется в интервале от 120 до 180°. В рамках такого подхода объяснено наблюдаемое уширение колебательных спектров стеклообразных силикатов по сравнению со спектрами кристаллических силикатов. Однако, как указано в работе [Лазарев и др., 1975], принятая интерпретация спектров регулярных анионов надежно не обоснована.

Систематические исследования строения силикатных стекол методом ИК-спектроскопии были проведены Флоринской с сотр. [см. Власов и др., 1970]. Работу проводили по следующим основным направлениям:

- 1) сравнение колебательных спектров стеклообразных и кристаллических силикатов, причем рассматривали все устойчивые и неустойчивые силикаты, возможные в данной системе;
- 2) исследование перехода шихта–расплав–стекло–кристалл;
- 3) изучение зависимости колебательных спектров силикатных стекол от состава.

На основании полученных результатов были сделаны выводы о неоднородной структуре стекол и расплавов, из которых эти стекла получены. Внутри областей локальной неоднородности расположение атомов примерно такое же, как и в кристаллических соединениях, которые первыми кристаллизуются из стекла. Следует отметить, что при интерпретации колебательных спектров силикатных стекол авторы предполагали существование в стекле кристаллитов больших размеров – порядка десятков и сотен ангстрем.

В ИК-спектрах силикатных стекол в отличие от спектров кристаллических силикатов наблюдается лишь небольшое число очень широких полос. В области 1000–1200 см⁻¹ находится полоса, обусловленная антисимметричными валентными колебаниями мостиковых связей Si–O–Si, а в интервале 900–1000 см⁻¹ – полоса, связанная с колебаниями немостиковых связей [Колесова, 1965]. В ИК-спектре стеклообразного кремнезема в области антисимметричных колебаний Si–O–Si наблюдается интенсивная полоса с максимумом ~1100 см⁻¹. При введении оксидов-модификаторов и увеличении их концентрации в стеклах происходит деполимеризация трехмерной сетки SiO₂ и образование менее полимеризованных кремнекислородных группировок (фрагментов слоев, а затем цепей). Вследствие этого в

ИК-спектрах силикатных стекол появляется полоса, связанная с колебаниями немостиковых связей, а полоса, обусловленная колебаниями мостиков Si–O–Si, смещается к более низким частотам. В стеклах стехиометрического состава дисиликата она имеет максимум в области 1080 см⁻¹, а в стеклах состава метасиликата – 1050 см⁻¹ [Власов и др., 1970].

При сравнении ИК-спектров кристаллических и стеклообразных метасиликатов натрия и лития сделан вывод о существовании в стеклах искаженных цепей, конфигурация которых близка к наблюдаемой в кристаллах [Лазарев, 1968].

Более детальная информация о строении силикатных стекол получена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. В одной из ранних работ в этой области [Бобович и др., 1955] получены поляризованные спектры КР калий- и натрий-силикатных стекол. Интерпретация колебательных спектров была проведена в предположении существования в стеклах кварцеподобных областей, кремнекислородных слоев и цепочек.

С появлением мощных монохроматических лазеров метод КР стали широко использовать. В настоящее время получены спектры КР силикатных стекол с большой вариацией составов (содержание SiO₂ – от 100 до 33.3 мол.%, катионы-модификаторы – от Cs до Mg) [Brawer, White, 1975; Mysen et al., 1982a; Matson et al., 1983; McMillan, 1984; Piriou, McMillan, 1983]. Установлено, что спектры КР силикатных стекол в целом подобны спектрам соответствующих по составу кристаллических фаз, но линии в спектрах стекол значительно уширены из-за разброса значений длин связей Si–O и углов между ними вследствие неупорядоченного строения стекол.

Для спектров КР силикатных стекол характерна группа полос в высокочастотной (800–1200 см⁻¹) области, интенсивности которых меняются в зависимости от содержания диоксида кремния и типа катиона-модификатора. В низкочастотной области (400–700 см⁻¹) также присутствует интенсивная полоса, максимум которой с увеличением степени полимеризации стекла смещается в сторону высоких частот. В области средних частот (700–800 см⁻¹) расположена слабая деполяризованная полоса, интенсивность которой снижается с уменьшением концентрации диоксида кремния. Схема расположения полос в спектрах КР силикатных стекол представлена на рис. 2.3.

В отличие от спектров КР силикатных стекол в спектре стеклообразного диоксида кремния не наблюдается поляризованных полос в высокочастотной области. Это связано с тем, что в структуре SiO₂ отсутствуют немостиковые атомы кис-

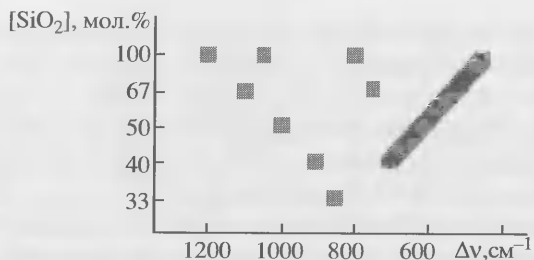


Рис. 2.3. Схема расположения полос в спектрах КР силикатных стекол в зависимости от содержания SiO_2

лорода. Антисимметричным колебаниям мостиков Si-O-Si в кварцевом стекле соответствуют слабые деполаризованные полосы с максимумами при 1060 и 1200 см^{-1} [Matson et al., 1983; McMillan, 1984]. При небольших добавках оксида щелочного или щелочноземельного металла в спектрах силикатных стекол появляется поляризованная полоса с максимумом в области $1050\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$. С увеличением содержания оксидов-модификаторов интенсивность этой полосы увеличивается и достигает максимума в стекле стехиометрического состава дисиликата; одновременно появляется новая поляризованная полоса с максимумом в области $930\text{--}950 \text{ см}^{-1}$. Дальнейшее увеличение концентрации оксида металла приводит к уменьшению интенсивности первой полосы и возрастанию второй, интенсивность которой достигает максимального значения в стекле состава метасиликата. Кроме этих двух полос в спектрах КР стекол с повышенным содержанием катионов-модификаторов наблюдаются полосы с высокой степенью поляризации в областях 900 и 850 см^{-1} . Их интенсивности максимальны для составов пиро- и ортосиликата соответственно [McMillan, 1984].

При анализе спектров КР силикатных стекол выделяют три области – низких ($400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$), средних ($700\text{--}800 \text{ см}^{-1}$) и высоких ($800\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$) частот. В области низких частот расположена полоса, связанная с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков Si-O-Si . Ее частота систематически увеличивается с увеличением степени полимеризации стекла. Слабая полоса в области средних частот, интенсивность которой увеличивается с повышением содержания диоксида кремния, связана с деформационными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si в микрообластях, структура которых близка к структуре стеклообразного SiO_2 .

Основной особенностью спектров КР стекол, отличающей их от спектров кристаллических силикатов, является наличие не-

скольких сильных поляризованных полос в области $800\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, интенсивности которых меняются в зависимости от состава стекол.

На основании анализа закономерностей изменения спектров КР в зависимости от состава силикатных стекол, сопоставления их спектров и спектров соответствующих кристаллов, результатов поляризационных измерений, а также расчетов колебаний силикатных анионов была предложена следующая интерпретация полос в высокочастотной области [Brawer, White, 1975; Mysen et al., 1982b; Matson et al., 1983; McMillan, 1984; Piriou, McMillan, 1983]:

- полоса с максимумом в интервале $1050\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями немостиковых связей в тетраэдрах SiO_4 с одним немостиковым атомом кислорода (структурные единицы Q^3);
- полосы с максимумом в областях $950\text{--}980 \text{ см}^{-1}$ и 900 см^{-1} связаны с колебаниями концевых группировок в тетраэдрах SiO_4 с двумя и тремя немостиковыми атомами кислорода (структурные единицы Q^2 и Q^1) соответственно;
- полоса с максимумом $\sim 850 \text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями изолированных тетраэдров SiO_4^{4-} со всеми немостиковыми атомами кислорода (структурные единицы Q^0).

В сущности данная интерпретация спектров КР силикатных стекол основана на принципах, предложенных в работе [Лазарев, 1968]. В рамках такого подхода предполагается, что валентные колебания силикатных анионов, характеризующиеся сравнительно высокими частотами, не взаимодействуют с колебаниями катионной подрешетки. Границы применимости этого приближения определяются типом катиона-модификатора, его массой и координационным числом. Согласно классификации, приведенной автором, все катионы щелочных металлов определены как "слабые" и их присутствие не мешает идентификации валентных колебаний сложных анионов в силикатах. Это подтверждено результатами, полученными в работе [Миргородский и др. 1980], в которой показано, что для кристаллов дисиликата натрия и лития влияние колебаний связи металл–кислород на валентные колебания силикатных анионов незначительно. С учетом этого колебательные спектры кристаллов в области выше 600 см^{-1} можно рассматривать, используя приближение изолированных кремнийкислородных слоев. Данные по изотопическому смещению полос в ИК-спектрах метасиликата лития при замещении $^7\text{Li} \rightarrow ^6\text{Li}$ также свидетельствуют о незначительности взаимодействий валентных колебаний силикатных анионов с колебаниями связей металл–кислород [Лазарев и др., 1975].

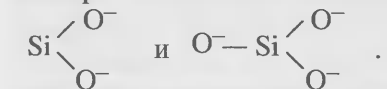
Результаты расчета колебательного спектра Li_2SiO_3 с использованием модели изолированного аниона и полной модели с учетом колебаний связей $\text{Li}-\text{O}$ показали, что в области валентных колебаний связей $\text{Si}-\text{O}$ модель изолированного аниона оправдывается не только в отношении частот, но и в отношении форм колебаний.

При интерпретации спектров КР силикатных стекол, так же как и при полуэмпирическом анализе колебательных спектров кристаллических силикатов, валентные колебания кремнекислородных анионов рассматривают отдельно от колебаний других типов и затем классифицируют по преимущественной принадлежности к колебаниям мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и концевых

группировок $\text{Si}-\text{O}^-$, $\text{Si} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O}^- \end{smallmatrix}$ и $\text{O}^- - \text{Si} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O}^- \end{smallmatrix}$. Возможность такого

разделения обусловлена динамическими (различие в динамических коэффициентах немостиковых и мостиковых связей) и кинематическими (значительно большей массой атомов кремния по сравнению с массой атомов кислорода) свойствами системы.

Для описания спектров КР силикатных стекол в области $800-1200 \text{ см}^{-1}$ используют представления о локализованных вибраторах, каждый из которых определяется изменениями одной или нескольких внутренних координат системы [Лазарев и др., 1985]. В первом приближении предполагается, что локализованные вибраторы не взаимодействуют между собой и колебаниями других типов. В качестве локализованных вибраторов в силикатных стеклах, так же как и в кристаллических силикатах, выбирают валентные колебания концевых группировок $\text{Si}-\text{O}^-$,



Тот факт, что валентные колебания концевых группировок сильно локализованы, подтвержден исследованиями стекол, состав которых соответствует составу области метастабильной ликвиации [White, 1982]. После термообработки, приводящей к фазовому разделению, а следовательно, к изменению строения кремнекислородной сетки стекла в высокочастотной области спектров КР, где расположены полосы, соответствующие колебаниям концевых группировок, каких-либо изменений не наблюдается. Вместе с тем обнаружено расщепление полос, связанных с симметричными валентными колебаниями мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в области $400-700 \text{ см}^{-1}$. Это указывает на относительную делокализацию колебаний взаимодействующих между

собой мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и сильную локализацию валентных колебаний концевых группировок.

Расчет колебаний в стеклообразном диоксиде кремния показал [Bell et al., 1970], что валентные колебания немостиковых связей, которые возникают при свободных граничных условиях, являются сильно локализованными. Авторы предположили их сильную локализацию в силикатных стеклах. Это предположение подтвердилось при анализе колебаний силикатных анионов разного типа методом нормальных координат [Furukawa et al., 1981]. В работе [Dowty, 1987] рассмотрены нормальные колебания силикатных анионов, имеющих концевые группировки двух типов (тримеры, сдвоенные цепи и слои). Показано, что в этом случае сильная локализация колебаний концевых группировок приводит к появлению двух характеристических полос в высокочастотной области спектра КР.

Следует отметить, что несмотря на некоторое внешнее подобие, данная интерпретация принципиально отличается от подхода авторов работы [Matossi, Bronder, 1938], которые исходили из рассмотрения колебаний изолированных тетраэдрических групп SiO_4 . Выше говорилось о том, что при интерпретации колебательных спектров силикатных стекол необходимо рассматривать колебания связанных друг с другом тетраэдров SiO_4 , т.е. колебания кремнекислородных цепей, слоев и т.д. [Лазарев и др., 1985]. Однако сильная локализация колебаний концевых группировок в первом приближении позволяет считать, что эти колебания взаимодействуют с излучением независимо от числа, взаимного расположения и пространственного строения силикатных анионов.

На основании представлений о характеристичности колебаний концевых группировок тетраэдров SiO_4 были предложены различные модели строения силикатных стекол и расплавов. Бравер и Уайт [Brawer, White, 1975] полагали, что с увеличением концентрации оксидов-модификаторов происходит деполимеризация сетки стекол в результате случайных разрывов мостиковых связей, при этом распределение немостиковых атомов кислорода является статистическим. В модели, предложенной Майсеном с сотр. [Mysen et al., 1982a,b], предполагается существование в силикатных расплавах и стеклах изолированных группировок из тетраэдров SiO_4 одного типа, т.е. элементов трехмерных каркасов, слоев, цепей, димеров Si_2O_7 и мономеров SiO_4 . Эти анионы сосуществуют друг с другом, их концентрации определяются составом стекла или расплава. В структуре отсутствуют группировки, промежуточные между трехмерными каркасами и кремнекислородными слоями или слоями и цепями.

Основное различие упомянутых моделей заключается в способе соединения тетраэдров SiO_4 друг с другом: в соответствии с первой моделью возможно соединение тетраэдров SiO_4 с различным числом немостиковых атомов кислорода друг с другом, а в соответствии со второй – это невозможно. В статье [McMillan, 1984] указано, что сильная локализация валентных колебаний немостиковых связей приводит к тому, что из анализа высокочастотной области спектров КР нельзя получить информацию о пространственном строении анионов, в частности о способе соединения тетраэдров SiO_4 между собой. Такие данные, видимо, можно получить из анализа спектров КР в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$, где расположены полосы, связанные с колебаниями мостиков Si-O-Si . В работе [Furukawa et al., 1981] показано, что положение максимума полосы в этой области коррелирует с величиной межатомного угла в силикатных анионах. Однако, чтобы установить детальное строение анионов в силикатных стеклах и расплавах, необходимо более глубокое исследование природы полос в низкочастотных областях спектров КР.

Глава 3

СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

3.1. Бинарные щелочно-силикатные стекла

В структурах силикатных стекол и расплавов в отличие от структур кристаллических силикатов всегда присутствует набор тетраэдров SiO_4 с различным числом немостиковых атомов кислорода (структурных единиц Q^n). Для описания строения силикатных стекол необходимо найти закономерности изменения концентраций этих структурных единиц от состава. С этой целью методом спектроскопии КР были изучены модельные силикатные стекла бинарной системы $M_2O\text{--SiO}_2$, где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

3.1.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стекол системы $K_2O\text{--SiO}_2$

Исследованы стекла составов $xK_2O \cdot (100 - x) \text{SiO}_2$, где $x = 31, 33, 37, 40\%$. Спектры КР этих стекол приведены на рис. 3.1. При анализе спектров также необходимо рассматривать области низких ($400\text{--}700\text{ см}^{-1}$), средних ($700\text{--}800\text{ см}^{-1}$) и высоких ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) частот, в которых наблюдаются полосы комбинационного рассеяния света.

В области низких частот расположены две полосы, связанные с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков Si-O-Si с максимумами $540\text{--}550$ и $590\text{--}595\text{ см}^{-1}$. В спектре стекла состава $31K_2O \cdot 69SiO_2$ первая полоса интенсивнее, чем вторая, однако с увеличением содержания оксида калия в стеклах происходит последовательное перераспределение интенсивностей этих полос и в высокощелочных стеклах доминирует вторая полоса. Природа полос в низкочастотной области спектров детально не исследована и однозначно связать изменения их интенсивностей с изменениями в структуре стекол не представляется возможным. Однако можно предпо-

* Здесь и далее составы стекол приведены в мольных процентах.

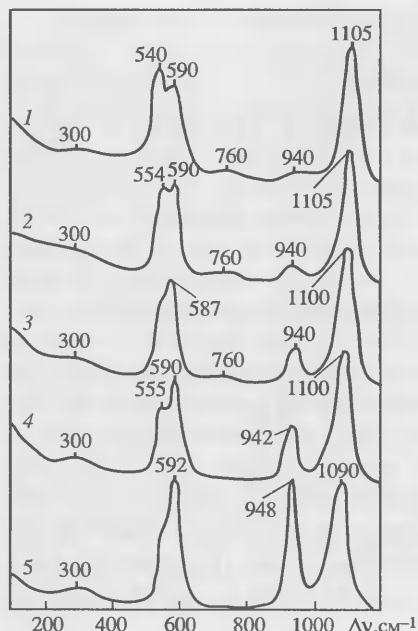


Рис. 3.1. Спектры КР стекол системы $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$, где $x = 31$ (1), 33 (2), 37 (3), 40 (4), 43% (5)

жить, что поведение этих полос отражает изменение длин связей и углов Si-O-Si в процессе деполимеризации структуры стекла.

Слабая полоса в области средних частот, интенсивность которой снижается с уменьшением содержания диоксида кремния, связана с деформационными колебаниями мостиков Si-O-Si в микрообластях, структура которых близка к структуре стеклообразного SiO_2 .

Наибольший интерес представляют полосы в высокочастотной области спектров КР, связанные с колебаниями немостиковых связей.

В спектрах всех стекол видны две хорошо выраженные полосы с максимумами в областях 1090–1105 и 940–950 см^{-1} . При низких концентрациях оксида калия доминирует первая полоса. С увеличением содержания K_2O ее интенсивность уменьшается, а интенсивность второй полосы увеличивается. Согласно интерпретации, обсужденной выше, полоса с максимумом в области 1090–1105 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями концевых группировок Si-O^- (структурные единицы Q^3), а полоса с максимумом в области 940–950 см^{-1} – колебаниями концевых группировок $\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$ (структурные единицы Q^2).

Таким образом, изменение интенсивности полос в высокочастотной области показывает, что с увеличением содержания K_2O (и соответственно деполимеризации структуры) происходит замещение элементов листовой структуры (структурных единиц Q^3) элементами цепочечной структуры (структурными единицами Q^2).

Необходимо отметить, что полоса с максимумом в интервале 1090–1105 см^{-1} асимметрична, что обусловлено присутствием неразрешенной полосы со стороны низких частот. Дополнительная полоса связана с антисимметричными колебаниями

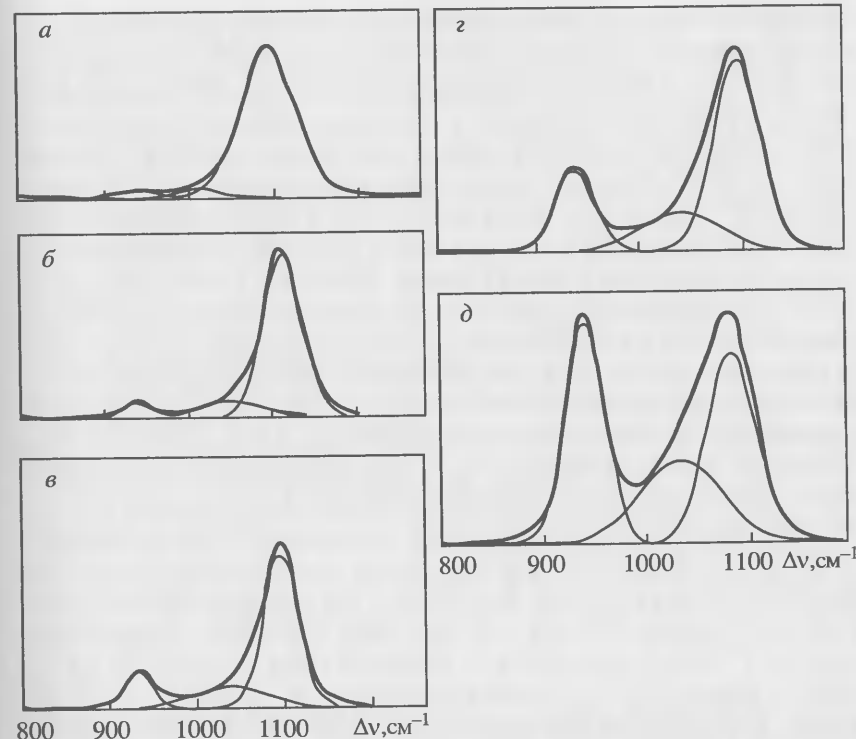


Рис. 3.2. Разложение высокочастотной области спектров КР стекол системы $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$, где $x = 31$ (а), 33 (б), 37 (в), 40 (г), 43% (д)

мостиков Si-O-Si [McMillan, 1984]. Для получения детальной структурной информации необходимо с помощью компьютерного моделирования разложить эту область спектра на отдельные линии. Полосы в спектрах КР силикатных стекол сильно уширены из-за разброса длин связей Si-O и углов между ними в неупорядоченной сетке стекла. В работе [Mysen et al., 1982b] было показано, что высокочастотная область спектров таких стекол наилучшим образом моделируется линиями, имеющими гауссовскую форму. Разложение высокочастотной области спектров КР для стекол системы $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ иллюстрирует рис. 3.2. Две линии с максимумами в областях 940–950 и 1090–1100 см^{-1} обусловлены колебаниями концевых группировок структурных единиц Q^3 и Q^2 соответственно. Расположенная между ними третья линия связана с антисимметричными колебаниями мостиков Si-O-Si. С учетом сильной локализации колебаний концевых группировок структурных единиц Q^3 и Q^2 можно считать, что в первом приближении эти колебания

взаимодействуют со светом независимо от количества структурных единиц и их взаимного расположения в анионных группировках. Поэтому основные изменения в спектрах КР силикатных стекол и расплавов в области колебаний концевых группировок ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), коррелирующие с изменением состава, обусловлены главным образом изменениями концентраций структурных единиц Q^n . Это дает возможность использовать интенсивности характеристических полос в данной области для определения концентраций структурных единиц. Для этого необходимо определить коэффициенты перехода от интенсивностей характеристических полос к концентрациям соответствующих тетраэдров.

В работе [Tsenawaki et al., 1981] методом спектроскопии КР были найдены относительные концентрации тетраэдров SiO_4 с различным числом немостиновых атомов кислорода в стеклах системы CaO--SiO_2 , однако авторы предполагали, что коэффициенты перехода от интенсивностей характеристических полос к концентрациям соответствующих тетраэдров SiO_4 одинаковы. Позже был предложен эмпирический метод определения этих коэффициентов [Mysen et al., 1982b]. При расчетах были использованы спектры КР стекол системы CaO--SiO_2 . В структуре данных стекол одновременно присутствуют тетраэдры SiO_4 с числом немостиновых атомов кислорода от одного до четырех, кроме того из-за сильного взаимодействия катионов кальция с кислородом линии в спектрах уширены. В области $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ такие спектры представляют собой суперпозицию перекрывающихся полос, идентификация которых сложна, а результаты неоднозначны. Поэтому расчет концентраций тетраэдров SiO_4 разного типа в стеклах систем $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$, BaO--SiO_2 , CaO--SiO_2 и CaO--MgO--SiO_2 [Mysen et al., 1982a] с использованием коэффициентов, вычисленных по этой методике, привел к неудовлетворительным результатам.

Нами предложена следующая методика определения коэффициентов перехода от интенсивностей характеристических линий к концентрациям структурных единиц Q^3 и Q^2 [Быков и др., 1987б]. Выше отмечено, что с увеличением концентрации K_2O в стеклах возрастает содержание структурных единиц Q^2 и уменьшается содержание структурных единиц Q^3 . Кроме них в стеклах есть также структурные единицы Q^4 , представляющие собой тетраэдры SiO_4 со всеми мостиковыми связями и не дающие характеристических полос в спектрах КР. Присутствие Q^4 в структуре следует из необходимости баланса среднего числа немостиновых атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния $(\overline{\text{HMK}}/\text{Si})$.

Относительные количества структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 в этих стеклах, можно определить из следующей системы уравнений [Mysen et al., 1982b; Быков и др., 1987б]:

$$\begin{aligned} n_2 &= a_2 I_2, \\ \frac{n_3 + 2n_2}{n_4 + n_3 + n_2} &= \frac{\overline{\text{HMK}}}{\text{Si}}, \\ n_3 &= a_3 I_3, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где n_2 , n_3 , n_4 – относительные количества структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 ; I_2 и I_3 – интегральные интенсивности характеристических линий; a_2 и a_3 – коэффициенты перехода от интенсивностей линий к количеству структурных единиц Q^2 , Q^3 .

От n_2 , n_3 и n_4 нетрудно перейти к мольным долям структурных единиц Q^n

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}. \quad (3.2)$$

В стекле стехиометрического состава дисиликата калия ($33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$) основными структурными единицами являются тетраэдры SiO_4 с одним немостиновым атомом кислорода (Q^3) и лишь в относительно небольших количествах присутствуют тетраэдры SiO_4 с двумя немостиновыми атомами (Q^2) (см. рис. 3.2). Чтобы соблюдался баланс среднего значения $\overline{\text{HMK}}/\text{Si}$ необходимо, чтобы в стекле этого состава присутствовали также структурные единицы Q^4 , концентрация которых равна концентрации Q^2 . С уменьшением концентрации диоксида кремния содержание Q^4 также уменьшается. Учитывая это, можно предположить, что в стекле состава $43\text{K}_2\text{O} \cdot 57\text{SiO}_2$ содержание структурных единиц Q^4 пренебрежимо мало. Решение системы (3.1) для стекла этого состава относительно a_2 при $a_3 = 1$ дает $a_2 = 1.38$. Эти значения коэффициентов a_3 и a_2 были использованы для определения концентраций структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 в калий-силикатных стеклах по уравнениям (3.1) и (3.2). Зависимости вычисленных из спектров КР концентраций структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 представлены на рис. 3.3.

Ван-Везер [Ван-Везер, 1962] предложил подход к описанию структуры фосфатных стекол и расплавов, который может быть распространен и на силикатные системы. В рамках этого подхода взаимодействие между силикатными анионами в

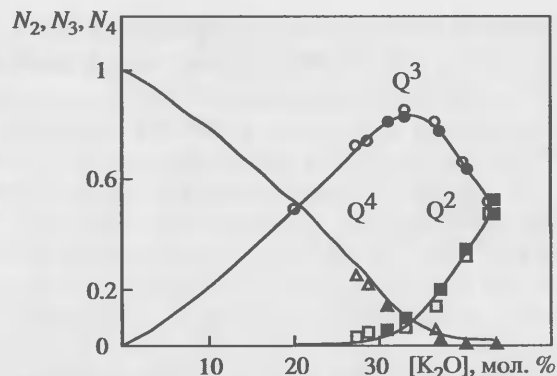
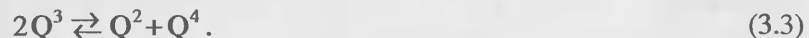


Рис. 3.3. Зависимости концентраций структурных единиц Q^n от состава в стеклах системы K_2O-SiO_2

Темные точки – данные спектроскопии КР, светлые точки – данные спектроскопии ЯМР [Maekawa et al., 1991], линии построены по уравнениям (3.5) при $K = 0.01$

расплавах можно рассматривать как взаимодействие между структурными единицами



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{N_2 N_4}{N_3^2}. \quad (3.4)$$

Для стекол системы K_2O-SiO_2 константу равновесия K определили, используя вычисленные концентрации тетраэдров Q^n . Показано, что ее значение не зависит от содержания K_2O в стекле и равно 0.012. В работе [Maekawa et al., 1991] методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения были установлены концентрации структурных единиц Q^n в щелочно-силикатных стеклах. Эти концентрации также приведены на рис. 3.3. Из рисунка видно, что результаты, полученные этими двумя методами, находятся в хорошем соответствии друг с другом. Значение K , найденное по данным метода ЯМР, равно 0.01.

На рис. 3.3 представлены также зависимости концентраций структурных единиц Q^n , вычисленные с использованием константы равновесия $K = 0.01$ из следующей системы уравнений:

$$K = \frac{N_2 N_4}{N_3^2},$$

$$N_1 + 2N_2 = \frac{\overline{HMK}}{Si}, \quad (3.5)$$

$$N_2 + N_3 + N_4 = 1.$$

Анализ зависимостей, представленных на рис. 3.3, показал, что при взаимодействии оксида калия с диоксидом кремния в стеклах происходит деполимеризация трехмерной сетки SiO_2 , вследствие чего появляются структурные единицы Q^3 , а затем Q^2 . Доля единиц Q^4 при этом систематически уменьшается, в то время как доля тетраэдров Q^2 растет. Концентрация Q^3 достигает максимального значения 82% в стеклах стехиометрического состава дисиликата.

3.1.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стекол системы Na_2O-SiO_2

Спектры КР стекол системы $xNa_2O \cdot (100 - x) SiO_2$, где $x = 29, 33, 37, 40\%$, представлены на рис. 3.4. В отличие от спектров стекол системы K_2O-SiO_2 в спектрах натрий-силикатных стекол в области $400-700 \text{ см}^{-1}$ наблюдается одна сложная полоса, максимум которой с увеличением содержания оксида натрия смещается в область более высоких частот. Очевидно, что она представляет собой суперпозицию двух перекрывающихся полос, которые разрешались в стеклах системы K_2O-SiO_2 . Эта полоса также обусловлена симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков $Si-O-Si$. Так же как и в спектрах калий-силикатных стекол, в области средних частот наблюдается слабая полоса, интенсивность которой снижается с уменьшением содержания диоксида кремния. Данная полоса связана с деформационными колебаниями мостиков $Si-O-Si$ в микрообластях, структура которых близка к структуре стеклообразного SiO_2 .

В высокочастотной области спектров КР натрий-силикатных стекол, как и в спектрах стекол системы K_2O-SiO_2 , наблюдаются две хорошо выраженные полосы с максимумами в областях $1090-1100$ и $950-955 \text{ см}^{-1}$, поведение которых аналогично поведению полос в калий-силикатных стеклах: с увеличением содержания Na_2O интенсивность первой полосы систематически уменьшается, а второй увеличивается. Вместе с тем следует отметить, что при одинаковом содержании оксидов-модификаторов (например, в стекле стехиометрического состава дисиликата) относительная интенсивность второй полосы в спектрах стекол системы Na_2O-SiO_2 явно больше, чем в спектрах стекол системы K_2O-SiO_2 .

Представление высокочастотной области спектров КР стекол системы Na_2O-SiO_2 в виде суперпозиции трех гауссовских

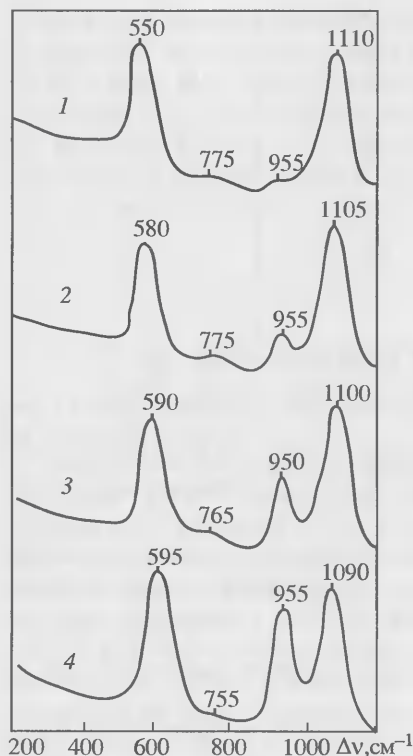


Рис. 3.4. Спектры КР стекол системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$, где $x = 29$ (1), 33 (2), 37 (3), 40% (4)

линий иллюстрирует рис. 3.5. Так же как и в спектрах калий-силикатных стекол, полосы с максимумами в областях 1090–1100 и 950–955 см^{-1} обусловлены колебаниями концевых группировок структурных единиц Q^3 и Q^2 соответственно, а третья линия, расположенная между ними, связана с антисимметричными колебаниями мостиков Si-O-Si .

Колебания концевых группировок структурных единиц Q^3 и Q^2 сильно локализованы и основные изменения в спектрах КР натрий-силикатных стекол в области 800–1200 см^{-1} обусловлены главным образом изменениями концентраций структурных единиц Q^n .

При расчете концентраций структурных единиц Q^n в натрий-силикатных стеклах по уравнениям (3.1) были использованы коэффициенты перехода a_2 и a_3 , вычисленные с использованием спектров калий-силикатных стекол [Быков и др., 1990]. Предполагалось, что эти коэффициенты не зависят от типа катиона-модификатора. Однако это привело к небольшому различию в константе равновесия реакции (3.3) по сравнению с данными ЯМР [Maekawa et al., 1991]. Различие обусловлено тем, что предположение о полной локализации колебаний концевых группировок является лишь первым приближением; в действительности катионы-модификаторы, координирующие концевые группировки, оказывают влияние (хотя и не слишком большое) на форму колебаний и интенсивности характеристических полос. Поэтому коэффициенты перехода a_2 и a_3 зависят от типа катиона-модификатора и, чтобы более точно установить распределения структурных единиц в силикатных стеклах, необходимо вычислять значения a_2 и a_3 для каждой системы. Для системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ это можно сделать по методике, изложенной в предыдущем разделе, поскольку в работе [Maekawa et al., 1991]

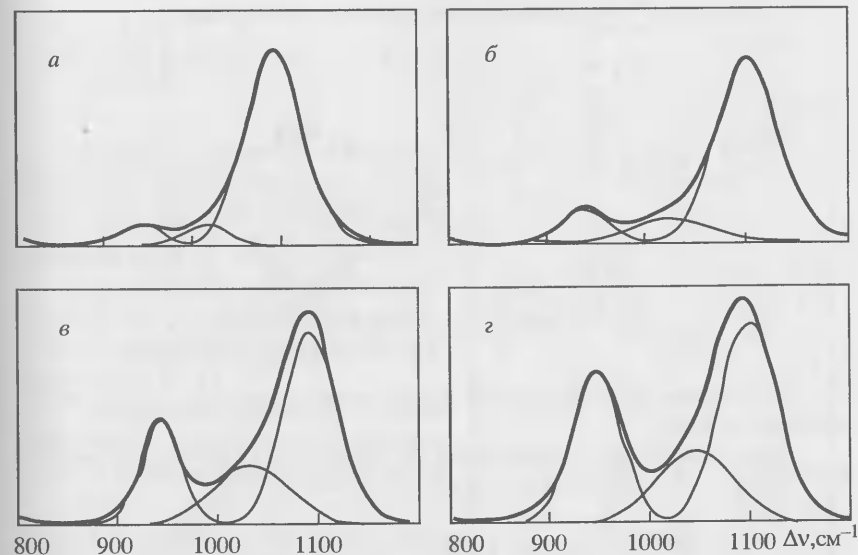


Рис. 3.5. Разложение высокочастотной области спектров КР стекол системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$, где $x = 29$ (а), 33 (б), 37 (в), 40% (г)

показано, что в стекле состава 40 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2$ концентрация Q^4 мала и находится в пределах погрешности эксперимента. Очевидно, что данный подход к вычислению коэффициентов a_2 и a_3 может быть использован и для стекол систем $\text{Rb}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$, но он неприменим для стекол системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, поскольку по результатам исследований методом ЯМР даже в высокощелочных литий-силикатных стеклах присутствует значительное количество структурных единиц Q^4 , не имеющих характеристических полос в спектрах КР.

Зависимости концентраций структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 , вычисленные с использованием данных спектроскопии КР натрий-силикатных стекол по уравнениям (3.1) и (3.2), представлены на рис. 3.6. Коэффициенты перехода a_2 и a_3 определены при условии, что в стекле состава 40 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{SiO}_2$ тетраэдры со всеми мостиковыми связями (Q^4) отсутствуют. Для сравнения на этом же рисунке приведены результаты, полученные методом ЯМР высокого разрешения. Видно, что эти значения хорошо согласуются между собой. Константы равновесия реакции (3.3) для стекол системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, вычисленные по данным спектроскопии КР и ЯМР, совпадают ($K = 0.02$). Зависимости концентраций структурных единиц Q^n от состава, построенные по уравнениям (3.5), аналогичны зависимостям, полученным для

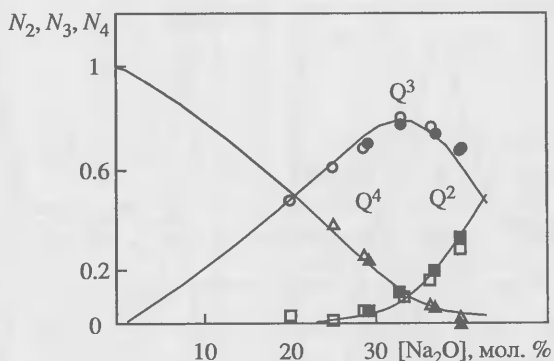


Рис. 3.6. Зависимости концентраций структурных единиц Q^n от состава стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Темные точки – данные спектроскопии КР, светлые точки – данные спектроскопии ЯМР [Maekawa et al., 1991], линии построены по уравнениям (3.5) при $K = 0.02$

калий-силикатных стекол: с увеличением концентрации Na_2O в стеклах доля единиц Q^4 систематически уменьшается, доля Q^2 растет, концентрация тетраэдров Q^3 достигает максимального значения 79% в стеклах стехиометрического состава дисиликата.

3.1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Спектры КР стекол системы $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ ($x = 33, 37, 40\%$) качественно подобны спектрам натрий-силикатных стекол, однако полосы в спектрах литий-силикатных стекол значительно шире (рис. 3.7). В спектрах стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, так же как и в спектрах стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, в области $400-700\text{ см}^{-1}$ наблюдается одна сложная полоса, максимум которой смещается в область более высоких частот с увеличением содержания оксида лития. Эта полоса обусловлена симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. В области средних частот наблюдается слабая полоса, связанная с деформационными колебаниями мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в микрообластях, структура которых близка к структуре стеклообразного SiO_2 .

Разложение высокочастотной области спектров КР для стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ на составляющие – три гауссовские линии – иллюстрирует рис. 3.8. Так же как и в спектрах калий- и натрий-силикатных стекол, полосы с максимумами в областях

Рис. 3.7. Спектры КР стекол системы $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$, где $x = 33$ (1), 37 (2), 40% (3)

$1075-1085$ и $955-965\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями концевых группировок структурных единиц Q^3 и Q^2 соответственно, а третья линия, расположенная между ними, обусловлена антисимметричными колебаниями мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

Колебания концевых группировок структурных единиц Q^3 и Q^2 сильно локализованы и основные изменения в спектрах КР литий-силикатных стекол в области $800-1200\text{ см}^{-1}$ связаны главным образом с изменениями концентраций структурных единиц Q^n . Однако, как было отмечено выше, для определения концентраций структурных единиц в литий-силикатных стеклах нельзя использовать рассмотренную методику определения коэффициентов перехода от интенсивностей характеристических полос к количеству структурных единиц.

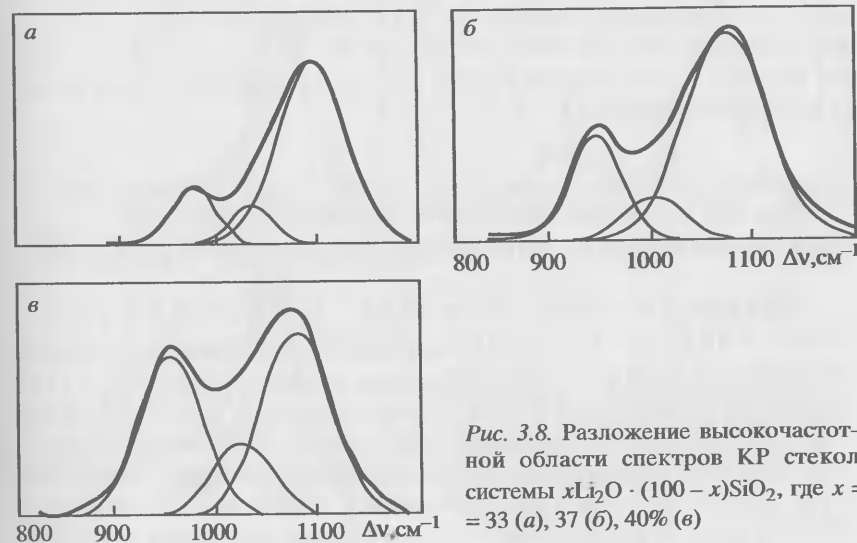
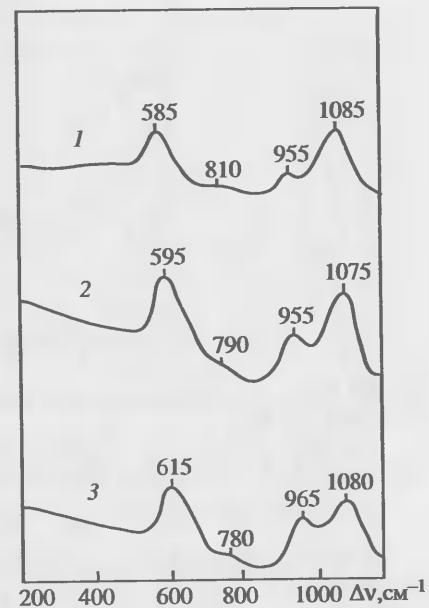


Рис. 3.8. Разложение высокочастотной области спектров КР стекол системы $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$, где $x = 33$ (а), 37 (б), 40% (в)

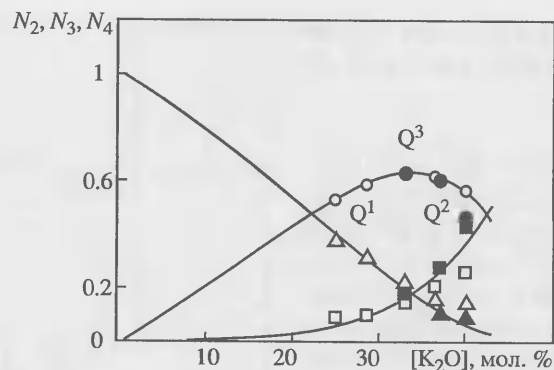


Рис. 3.9. Зависимости концентраций структурных единиц Q^n от состава стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Темные точки – данные спектроскопии КР, светлые точки – данные спектроскопии ЯМР [Maekawa et al., 1991], линии построены по уравнениям (3.5) при $K = 0.08$

Чтобы установить коэффициенты a_2 и a_3 для литий-силикатных стекол система уравнений (3.1) была решена совместно с уравнением (3.4) для стекол $33\text{Li}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ и $37\text{Li}_2\text{O} \cdot 63\text{SiO}_2$ при условии постоянства константы равновесия K реакции (3.3). Найдено, что $a_2 = 1.33$ при $K = 0.08$. Зависимости концентраций структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 в стеклах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ построены с использованием данных спектроскопии КР и ЯМР (рис. 3.9). Видно хорошее соответствие приведенных результатов. Некоторое расхождение данных, а также отклонения от вычисленных зависимостей Q^n -распределения для стекол с наибольшим содержанием оксида лития $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$, очевидно, связано с появлением в этом стекле небольшого количества структурных единиц Q^1 и Q^0 .

3.1.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стекол систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Спектры КР стекол систем $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (100 - x) \text{SiO}_2$ и $x\text{Cs}_2\text{O} \cdot (100 - x) \text{SiO}_2$ ($x = 33, 37, 40$) при равном содержании оксидов-модификаторов мало отличаются друг от друга (рис. 3.10, 3.11) и наиболее близки к спектрам стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В области $400-700 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются две полосы, связанные с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с максимумами в областях $530-540 \text{ см}^{-1}$ и $585-595 \text{ см}^{-1}$. В высокочастотной области спектров КР руби-

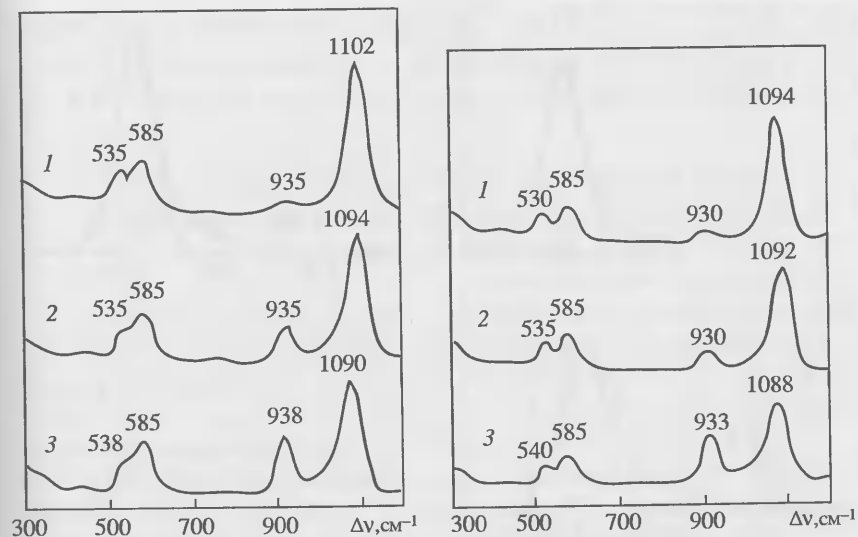


Рис. 3.10. Спектры КР стекол системы $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$, где $x = 33$ (1), 37 (2), 40% (3)

Рис. 3.11. Спектры КР стекол системы $x\text{Cs}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$, где $x = 33$ (1), 37 (2), 40% (3)

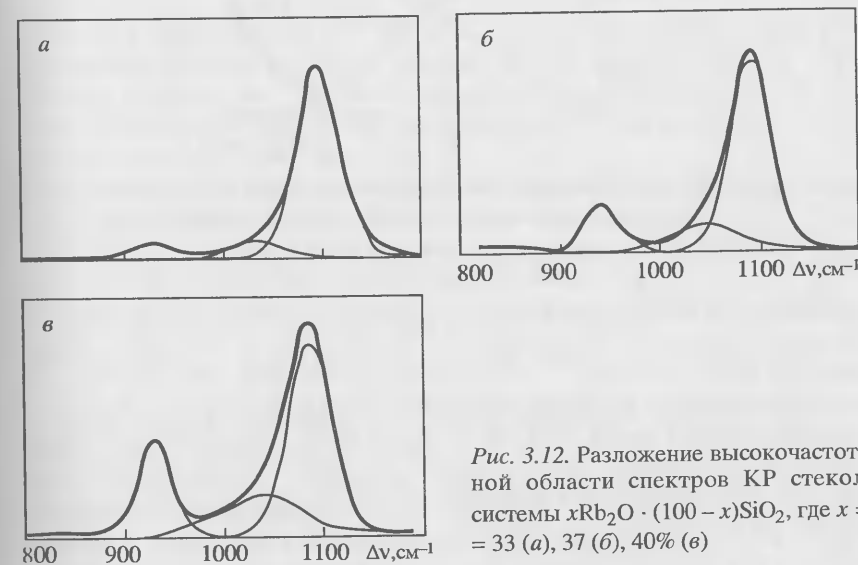


Рис. 3.12. Разложение высокочастотной области спектров КР стекол системы $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$, где $x = 33$ (а), 37 (б), 40% (в)

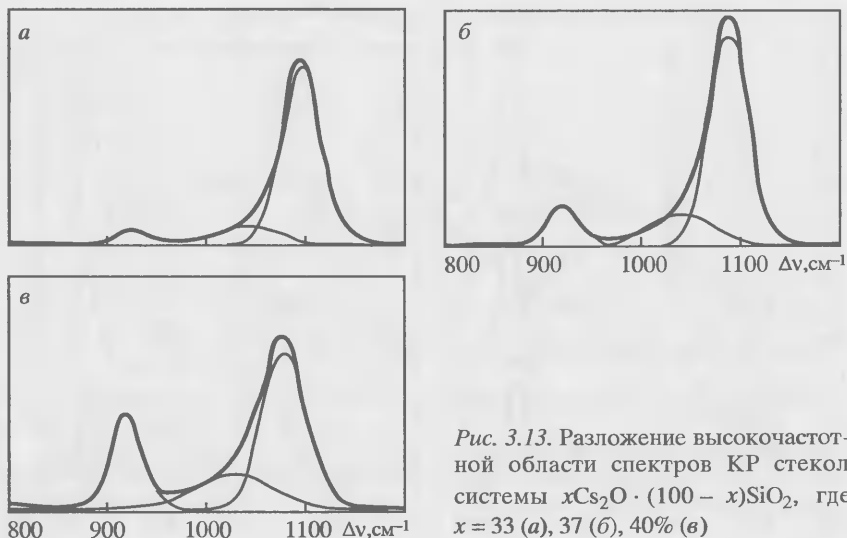


Рис. 3.13. Разложение высокочастотной области спектров КР стекол системы $x\text{Cs}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$, где $x = 33$ (а), 37 (б), 40% (в)

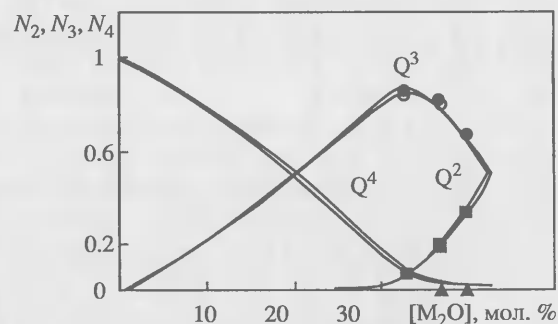


Рис. 3.14. Зависимости концентраций структурных единиц Q^n от состава стекол систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (светлые точки) и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (темные точки)

Линии построены по уравнениям (3.5) при $K_{\text{Rb}} = 0.08$ и $K_{\text{Cs}} = 0.07$

дий- и цезий-силикатных стекол наблюдаются две хорошо выраженные полосы с максимумами в областях 1080–1105 и 930–940 cm^{-1} .

Разложение высокочастотной области спектров КР для стекол систем $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ на гауссовские линии иллюстрируют рис. 3.12 и 3.13. Полосы с максимумами в интервалах 1080–1105 и 930–940 cm^{-1} обусловлены локализованными колебаниями концевых группировок структурных единиц Q^3 и Q^2 соответственно. По интенсивностям этих полос по методике, использованной для калий- и натрий-силикатных стекол, можно определить концентрации структурных единиц Q^n

в рубидий- и цезий-силикатных стеклах. Полученные результаты (рис. 3.14) показывают, что распределения структурных единиц Q^n в стеклах этих двух систем мало различаются между собой.

3.1.5. Структура щелочно-силикатных стекол в зависимости от содержания диоксида кремния и типа катиона-модификатора

Выше было показано, что в изученных щелочно-силикатных стеклах структурными единицами являются тетраэдры SiO_4 со всеми мостиковыми связями (Q^4), с одним (Q^3) и двумя (Q^2) немостиковыми атомами кислорода. Концентрации этих структурных единиц изменяются в зависимости от состава стекол.

Взаимодействие между силикатными анионами в расплавах стекол изученных нами составов можно рассматривать как взаимодействие между структурными единицами (реакция (3.3)) с константой равновесия, рассчитываемой по формуле (3.4).

При стекловании расплава равновесие (3.3) будет смещаться, замораживаясь при температуре, при которой скорость релаксации процесса установления равновесия становится меньше скорости охлаждения расплава. Константа равновесия должна определяться главным образом типом катиона-модификатора [Ван Везер, 1962]. Чем меньше ионный потенциал катиона (z/r), тем сильнее равновесие (3.3) должно сдвигаться влево – в сторону образования структурных единиц только одного типа (Q^3). Ван Везер полагал, что "в перестраивающихся системах, где атом М полностью или частично ионизирован, К должна быть всегда очень малой величиной, близкой к нулю".

Значения констант равновесия реакции (3.3) для исследованных щелочно-силикатных стекол следующие:

Система	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	$\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	$\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$
K	0.08	0.02	0.01	0.008	0.007

Видно, что константы равновесия K действительно близки к нулю и уменьшаются с уменьшением ионного потенциала катиона-модификатора в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$. Зависимости концентраций структурных единиц Q^n от состава щелочно-силикатных стекол представлены на рис. 3.15. В предельном случае, когда $K = 0$, структура стекол наиболее простая. В интервале составов от диоксида кремния до дисиликата структура образована тетраэдрами Q^4 и Q^3 , при составах от дисиликата до метасиликата – тетраэдрами Q^3 и Q^2 . В структурах стекол стехио-

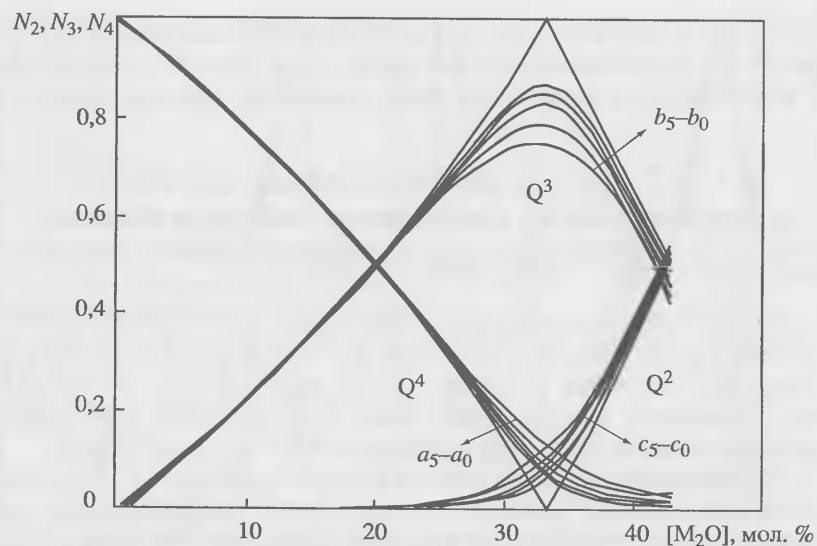


Рис. 3.15. Зависимости концентраций структурных единиц Q^n от состава стекол гипотетической системы при $K = 0$ (a_0, b_0, c_0) и системы M_2O-SiO_2 , где $M = Cs$ при $K = 0.007$ (a_1, b_1, c_1), Rb при $K = 0.008$ (a_2, b_2, c_2), K при $K = 0.012$ (a_3, b_3, c_3), Na при $K = 0.02$ (a_4, b_4, c_4), Li при $K = 0.08$ (a_5, b_5, c_5)

метрического состава дисиликата при $K = 0$ должны присутствовать только Q^3 (элементы листовых анионов), а при составе метасиликата — только Q^2 (элементы цепочечных анионов). Реальные структуры щелочно-силикатных стекол не так просты, в них одновременно могут находиться структурные единицы всех трех типов. Соединяясь друг с другом мостиковыми связями тетраэдры Q^n образуют анионную сетку стекол. При таком описании строения силикатных стекол не конкретизируется вид более сложных группировок, в которые объединяются тетраэдры SiO_4 . Если преобладают структурные единицы одного типа, то, очевидно, что они определяют структурный мотив стекла. Например, в стекле стехиометрического состава дисиликата основной структурной единицей являются тетраэдры SiO_4 с одним немостиковым атомом кислорода; соединяясь друг с другом они образуют искаженные кремнекислородные слои.

При взаимодействии оксидов щелочных металлов с диоксидом кремния и увеличении их концентрации в стеклах происходит деполимеризация трехмерной сетки SiO_2 , вследствие чего появляются структурные единицы Q^3 , а затем Q^2 . Доля единиц Q^4 при этом систематически уменьшается, в то время как доля тетраэдров Q^2 — растет. Концентрация тетраэдров Q^3 достигает максимального значения в стеклах стехиометрического состава

дисиликата. На характер этого процесса существенно влияет тип катионов-модификаторов, которые принимают активное участие в формировании анионной структуры силикатных стекол.

При взаимодействии оксидов щелочных металлов с диоксидом кремния образуются немостиковые атомы кислорода, концентрация которых в стекле определяется только концентрацией M_2O . От типа катиона-модификатора зависит распределение немостиковых атомов кислорода в структуре силикатных стекол. В щелочно-силикатных стеклах с увеличением радиуса катионов-модификаторов в ряду $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ происходит смещение равновесия (3.3) влево. Это означает, что появившиеся при деполимеризации стекла немостиковые атомы кислорода стремятся распределиться равномерно в его структуре. Катионы с маленьким радиусом (Li и в меньшей степени Na) стремятся к образованию "локальных кластеров" [Matson et al., 1983], т.е. по сравнению с крупными катионами (K, Rb, Cs) они обладают повышенной способностью связываться с тетраэдрами SiO_4 , уже имеющими связи $Si-O...M$. В частности, в стеклах системы Li_2O-SiO_2 тетраэдры Q^2 появляются начиная с 8% Li_2O (см. рис. 3.15), тогда как в стеклах системы K_2O-SiO_2 — только при 22% K_2O , и концентрация этих структурных единиц равна 24 и 9% для стекол составов дисиликатов лития и калия соответственно. Существование "локальных кластеров" подтверждено анализом формы кривой ликвидуса для системы M_2O-SiO_2 ($M = K, Na, Li$) [Stoch, 1968]. Автором показано, что при высоком содержании диоксида кремния в расплавах системы $Li_2O(Na_2O)-SiO_2$ образуются кластерные группировки.

Такие тенденции в распределении немостиковых атомов кислорода хорошо согласуются с данными о микронеоднородном строении щелочно-силикатных стекол. Известно [Андреев и др., 1974], что в натрий- и литий-силикатных стеклах наблюдается метастабильная ликвация, т.е. при термической обработке стекол они распадаются на две фазы. Состав первой фазы близок к составу диоксида кремния, в составе второй фазы повышено содержание оксидов щелочных металлов. Область ликвации в стеклах системы Li_2O-SiO_2 шире, чем в стеклах системы Na_2O-SiO_2 , а в стеклах систем $K_2O-SiO_2, Rb_2O-SiO_2, Cs_2O-SiO_2$ ликвация отсутствует. При исследовании натрий-силикатных стекол методом спектроскопии КР до и после термообработки, ведущей к их фазовому разделению, был сделан вывод о том, что данные стекла и расплавы являются микронеоднородными [White, 1982]. Они содержат определенные кластерные группировки, которые после термообработки образуют термодинамически отдельные фазы. Видимо, такие группировки

служат зародышами фазового разделения и кристаллизации стекол, что подтверждается данными по кристаллизации щелочно-силикатных стекол. Критическая скорость охлаждения расплавов, характеризующая их склонность к стеклообразованию, уменьшается в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$: значение этой скорости для литий-силикатных расплавов более чем на три порядка больше, чем для калий-силикатных расплавов [Havermans et al., 1970].

Структура стекол в определенной степени соответствует структуре кристаллических стабильных и метастабильных фаз, образующихся при кристаллизации стекол. В работе [Варшал, 1981] показано, что чем меньше ионный потенциал катиона-модификатора, тем лучше смешиваются высококремнеземистая и высококатионная фазы. Так, в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ кристаллическое соединение с наибольшим содержанием SiO_2 имеет формулу дисиликата ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и состоит из монотетраэдрических кремнекислородных слоев, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ существует трисиликат натрия ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$), состоящий из более сложных полуторатетраэдрических слоев. В системах $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ устойчивы тетрасиликаты с двойным тетраэдрическим слоем, а в двух последних системах существуют также соединения $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$ и $\text{CsRb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$ с каркасной тридимитоподобной структурой.

3.2. Силикатные стекла с двумя катионами-модификаторами

Особенности строения стекол более сложных трехкомпонентных систем с двумя катионами-модификаторами изучены на примере стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Объектом исследования были стекла состава $(40-x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$, в которой катионы-модификаторы калия последовательно замещались катионами лития при сохранении концентрации диоксида кремния постоянной.

Полученные спектры КР представлены на рис. 3.16, отнесение полос приведено в табл. 3.1. При замене одного катиона другим характер спектра не меняется, а следовательно, не происходит качественных изменений в анионной структуре стекол. Полосы в высокочастотной области спектра, так же как и в спектрах двухкомпонентных щелочно-силикатных стекол, обусловлены валентными колебаниями концевых группировок

$\text{Si}-\text{O}^-$ в структурных единицах Q^3 ($1075-1095\text{ см}^{-1}$) и $\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$ в

Рис. 3.16. Спектры КР стекол системы $(40-x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$, где $x = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6), 30 (7), 35 (8), 40% (9) [Бобылев и др., 1987]

структурных единицах Q^2 ($935-955\text{ см}^{-1}$). Полосы в низкочастотной области ($550-610\text{ см}^{-1}$) связаны с колебаниями мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

Анализ спектров КР силикатных стекол различных составов [Brawer, White, 1975; Быков и др., 1990] показал, что положение максимума каждой высокочастотной полосы смещается в зависимости от природы катионов, координирующих концевые атомы кислорода тетраэдров SiO_4 . В частности, в стекле с 40% оксида-модификатора полоса, обусловленная колебаниями концевых группировок

$\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$ в калий-силикатном стекле имеет максимум 936 см^{-1} , а

в литий-силикатном стекле – 955 см^{-1} . Соответственно, полоса, обусловленная колебаниями концевых группировок $\text{Si}-\text{O}^-$ имеет максимум 1095 см^{-1} в первом и 1075 см^{-1} во втором стекле (см. табл. 3.1). Можно предположить, что различия в частотах характеристических полос в спектрах КР силикатных стекол не связаны с различием в анионной структуре, а обусловлены взаимодействием кремнекислородных анионов с катионами-модификаторами, которое очевидно, зависит от динамического фактора (различные силовые постоянные связей кремний-неомостиковый атом кислорода). Различие силовых постоянных немостиковых связей обусловлено тем, что эффективность дополнительного рπ-дπ-связывания в тетраэдрах SiO_4 определяется электроотрицательностью катионов, координирующих немостиковые атомы кислорода [Лазарев, 1968]. Вследствие этого частоты характеристических колебаний концевых группировок одного и того же вида несколько различаются в зависимости

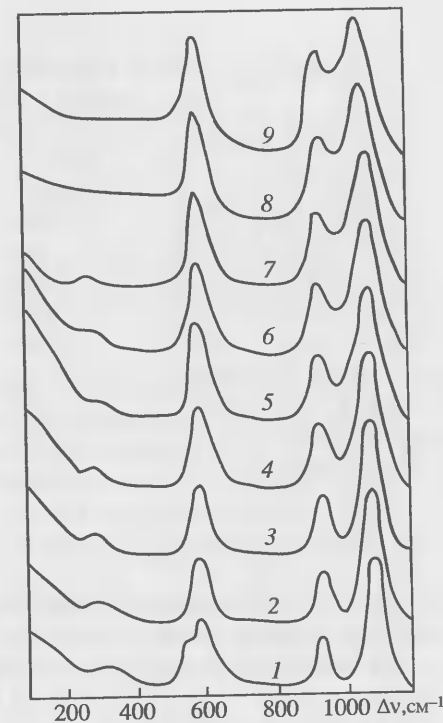


Таблица 3.1

Частоты колебаний и отнесение полос в спектрах КР стекол системы $K_2O-Li_2O-SiO_2$			
Состав стекла	Частота колебания, cm^{-1}		
$40K_2O \cdot 60SiO_2$	1095	936	585, 552
$35K_2O \cdot 5Li_2O \cdot 60SiO_2$	1094	942	585
$30K_2O \cdot 10Li_2O \cdot 60SiO_2$	1094	948	592
$25K_2O \cdot 15Li_2O \cdot 60SiO_2$	1094	950	592
$20K_2O \cdot 20Li_2O \cdot 60SiO_2$	1093	955	600
$15K_2O \cdot 25Li_2O \cdot 60SiO_2$	1094	955	608
$10K_2O \cdot 30Li_2O \cdot 60SiO_2$	1091	955	610
$5K_2O \cdot 35Li_2O \cdot 60SiO_2$	1086	958	610
$40K_2O \cdot 60SiO_2$	1075	955	610
Отнесение полос	$\nu(Si-O^-)$	$\nu \left(Si \begin{array}{c} O^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ O^- \end{array} \right)$	$\nu_s(Si-O-Si)$ + $\delta(Si-O-Si)$

от типа катиона-модификатора; различия для группировок разного типа существенно больше.

Зависимости частот колебаний концевых группировок $Si-O^-$ структурных единиц Q^3 и $Si \begin{array}{c} O^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ O^- \end{array}$ структурных единиц Q^2 в

зависимости от состава калий-литий-силикатных стекол представлены на рис. 3.17. Видно, что при последовательной замене катионов калия на катионы лития наблюдаются неаддитивные изменения положений максимумов полос в высокочастотной области спектра. В интервале содержаний Li_2O от 0 до 20% частота полосы, обусловленной колебаниями концевых группировок $Si \begin{array}{c} O^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ O^- \end{array}$ структурных единиц Q^2 , достигает значения,

характерного для двухкомпонентного литий-силикатного стекла и последующее замещение K_2O на Li_2O уже не влияет на ее положение. Полоса, связанная с колебаниями концевых группировок $Si-O^-$, напротив, не меняет своего положения вплоть до 25% Li_2O и только последующее увеличение концентрации оксида лития приводит к уменьшению ее частоты.

Поэтому можно сделать вывод, что при замещении K_2O на Li_2O катионы Li^+ в первую очередь замещают катионы K^+ , связанные с концевыми группировками $Si \begin{array}{c} O^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ O^- \end{array}$ структурных единиц

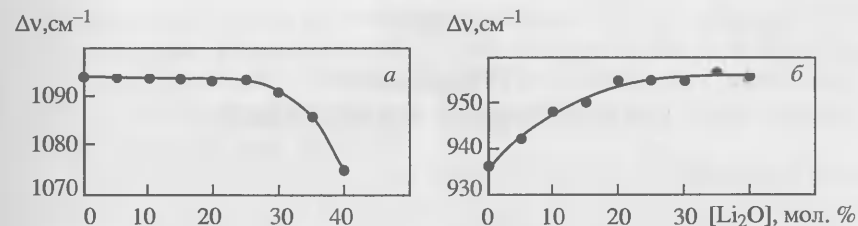


Рис. 3.17. Зависимость частот колебаний концевых группировок структурных единиц Q^3 (а) и Q^2 (б) от состава стекол системы $(40-x)K_2O \cdot xLi_2O \cdot 60SiO_2$ (x в %)

Q^2 . При дальнейшем увеличении концентрации Li_2O , после того как катионные позиции около тетраэдров Q^2 будут заняты в основном литием, ионы Li^+ начинают входить в ближайшее окружение тетраэдров Q^3 . При концентрации Li_2O , примерно равной концентрации K_2O (20 мол. %), литий преимущественно связан со структурными единицами Q^2 , а калий – со структурными единицами Q^3 .

Помимо указанных изменений при замещении K_2O на Li_2O имеет место постепенное снижение интенсивности полосы, связанной с колебаниями концевых группировок $Si-O^-$ (1070–1100 cm^{-1}) и повышение интенсивности полосы, обусловленной

колебаниями концевых группировок $Si \begin{array}{c} O^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ O^- \end{array}$ (930–960 cm^{-1}). Это

вызвано смещением равновесия реакции взаимодействия структурных единиц (3.3) в сторону образования Q^2 и Q^4 .

Таким образом, в структуре трехкомпонентных стекол системы $K_2O-Li_2O-SiO_2$ имеет место нестатистическое распределение катионов-модификаторов. Катионы K^+ стремятся занять катионные позиции около тетраэдров SiO_4 с одним, а катионы Li^+ – около тетраэдров SiO_4 с двумя немостиковыми атомами кислорода. Этот результат соответствует представлениям о кислотно-основном взаимодействии в силикатных расплавах [Анфилов и др., 1982], согласно которым катионы более сильных оснований (K^+) стремятся построить свое ближайшее окружение из тетраэдров с большей кислотностью (Q^3), а катионы слабых оснований (Li^+) – из тетраэдров с меньшей кислотностью (Q^2).

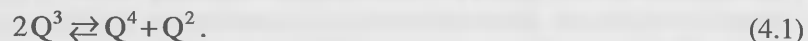
СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Результаты, полученные при исследовании силикатных стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, широко используют для описания структуры и физико-химических свойств расплавов [McMillan, 1984; McMillan, Wolf, 1996]. При этом предполагают, что структура стекол, полученных быстрым охлаждением расплавов, отражает структуру собственно силикатных расплавов. Поэтому для определения границы применимости результатов, полученных при исследовании стекол и, в конечном итоге, для построения корректной модели строения силикатных расплавов важное значение имеет изучение структуры расплавов *in situ* при высоких температурах.

Методом высокотемпературной спектроскопии КР изучена одна из наиболее важных в высокотемпературной химии силикатов система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [Быков и др., 1998]. Наряду с тем, что данная система имеет большое практическое значение, она представляет собой удобную модельную систему для изучения закономерностей формирования силикатных анионов при взаимодействии оксидов металлов с диоксидом кремния.

4.1. Структура расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с содержанием $\text{SiO}_2 \geq 60$ мол.%

В силикатных стеклах с содержанием SiO_2 более 60% имеет место следующее "замороженное" равновесие между элементарными структурными единицами

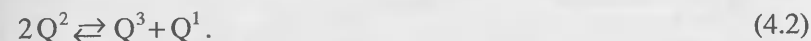


Константа равновесия этой реакции зависит от типа катиона-модификатора и не зависит от содержания кремнезема, и величина константы определяет локальную структуру стекол, т.е. распределение немостиковых атомов кислорода в структуре стекла, или так называемое Q^n -распределение. В связи с этим большой интерес представляет изучение зависимости константы

равновесия реакции взаимодействия структурных единиц Q^n от температуры. Решению этой задачи посвящен данный раздел, в котором приведены спектры комбинационного рассеяния силикатных расплавов и рассмотрены результаты компьютерного моделирования этих спектров.

Выше было показано, что стекло $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ имеет одно из наиболее простых Q^n -распределений. Его структура построена из структурных единиц только двух типов – Q^2 и Q^3 – и является переходной от слоистой к цепочечной. Содержание структурных единиц Q^4 и Q^1 по данным спектроскопии ЯМР [Maekawa et al., 1991] не превышает 2%.

В общем случае распределение структурных единиц в расплаве этого состава помимо реакции (4.1) определяется также процессом



Для определения концентраций структурных единиц Q^n при исследовании силикатных стекол была проведена калибровка спектров КР по стеклу $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$. Чтобы из спектров КР получить количественные данные о Q^n -распределении в силикатных расплавах, необходимо показать, что коэффициенты перехода от интегральных интенсивностей характеристических линий к количеству соответствующих структурных единиц в пределах погрешности эксперимента не зависят от температуры.

С этой целью методом высокотемпературной спектроскопии КР были изучены расплавы $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$. Изменения локальной структуры расплавов данного состава, связанные с температурной зависимостью констант равновесия реакций (4.1) и (4.2) незначительны. Об этом свидетельствует тот факт, что при изменении константы равновесия реакции (4.1) в ряду $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Li}$ изменения концентраций Q^n в стекле этого состава минимальны, максимальные изменения в Q^n -распределении наблюдаются в стеклах стехиометрического состава дисиликата. В соответствии с этим спектры КР стекла должны показывать лишь слабые изменения при повышении температуры и при переходе стекло–расплав, если коэффициенты перехода от интенсивностей характеристических линий к количеству соответствующих структурных единиц Q^n (сечения рассеяния) не меняются с изменением температуры.

Спектры КР стекла и расплавов состава $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$, полученные нами в интервале температур 293–1375 К, представлены на рис. 4.1. Анализ показал, что качественных изменений в спектрах расплавов по сравнению со спектрами стекол не наблюдается. Интенсивная полоса в области низких ($400\text{--}700\text{ см}^{-1}$)

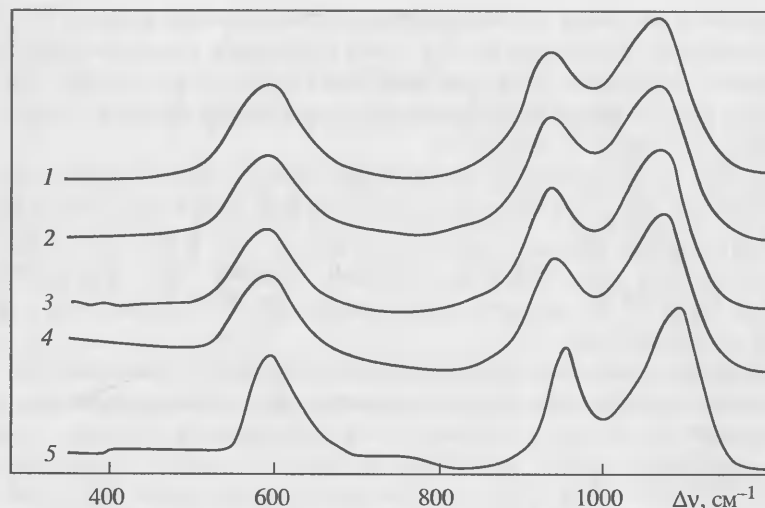


Рис. 4.1. Спектры КР стекол и расплавов состава $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ при $T = 1375$ (1), 1282 (2), 1198 (3), 1109 (4), 293 К (5)

частот связана с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиковых связей Si–O–Si. Полосы в высокочастотной области спектра ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) обусловлены колебаниями концевых группировок в тетраэдрах SiO_4 с различным числом немостиковых связей или структурных единиц Q^n . В этой области наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами $935\text{--}955$ и $1090\text{--}1110\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями концевых группировок в структурных единицах Q^2 и Q^3 соответственно. Полосы в спектрах расплавов несколько уширены и смещены в более низкочастотную область по сравнению с соответствующими полосами в спектре КР стекла. Таким образом, силикатные анионы в расплавах, так же как и неупорядоченная сетка в стекле, построены из структурных единиц Q^2 и Q^3 , которые являются фрагментами цепочечных и листовых кремнекислородных структур.

При повышении температуры и при переходе стекло–расплав соотношение интенсивностей этих полос практически не меняется. Для количественной оценки интегральных интенсивностей характеристических полос при различных температурах высокочастотная область зарегистрированных спектров КР стекла и расплавов состава $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ была представлена как суперпозиция четырех линий, имеющих гауссовскую форму (рис. 4.2). Две интенсивные полосы с максимумами в областях $934\text{--}951$ и $1066\text{--}1093\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями концевых группировок в структурных единицах Q^2 и Q^3 соответственно.

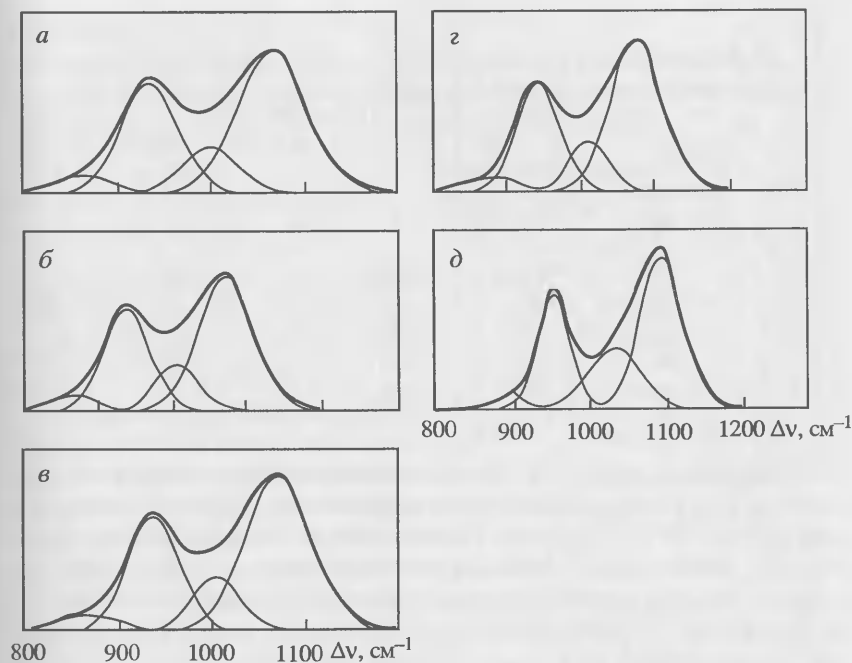


Рис. 4.2. Разложение высокочастотной области спектров КР стекол и расплавов состава $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ при $T = 1375$ (а), 1282 (б), 1198 (в), 1109 (г) и 293 К (д)

Очень слабая полоса с максимумом в области $863\text{--}897\text{ см}^{-1}$, которая проявляется как плечо на полосе $934\text{--}951\text{ см}^{-1}$ и выделяется только при компьютерном моделировании спектров, связана с колебаниями немостиковых связей в структурных единицах Q^1 , т.е. тетраэдрах SiO_4 с одним мостиковым и тремя немостиковыми атомами кислорода. Четвертая полоса с максимумом в области $1020\text{--}1040\text{ см}^{-1}$, так же как и при моделировании спектров КР силикатных стекол, отнесена к антисимметричным колебаниям мостиков Si–O–Si.

Результаты моделирования высокочастотной области спектров КР стекол и расплавов при разных температурах представлены в табл. 4.1. Видно, что относительные интегральные интенсивности основных характеристических полос, обусловленных колебаниями структурных единиц Q^2 и Q^3 , при варьировании температуры меняются незначительно. Это согласуется с тем фактом, что изменения локальной структуры расплавов состава $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ с изменением температуры, обусловленные температурной зависимостью констант равновесия реакций (4.1) и (4.2), также незначительны (см. выше). Поэтому можно считать, что

Таблица 4.1

Частоты колебаний и относительные интегральные интенсивности характеристических полос в спектрах КР стекол и расплавов состава $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ при разных температурах

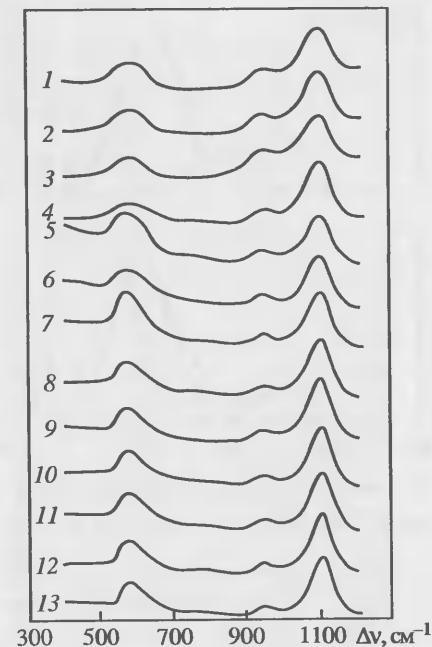
T, K	Частота колебаний, см^{-1}			$I(Q^n)$, %		
	Q^1	Q^2	Q^3	Q^1	Q^2	Q^3
293	897	951	1093	3	36	61
1109	876	940	1072	6	35	60
1198	866	938	1071	6	35	59
1282	862	936	1068	6	36	58
1375	863	934	1066	5	37	58

коэффициенты перехода от интенсивностей характеристических линий к количеству соответствующих структурных единиц Q^n (или скорее их отношение) имеют слабую температурную зависимость, и их можно считать приблизительно постоянными при количественном анализе спектров КР силикатных расплавов.

Локальная структура расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с высоким содержанием SiO_2 описывается процессом (4.1), константа равновесия которого наиболее точно может быть определена из спектров КР расплавов состава дисиликата натрия. В связи с этим методом высокотемпературной спектроскопии КР была изучена структура расплавов $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$. Кристаллический дисиликат натрия имеет достаточно низкую температуру плавления ($T_{\text{пл}} = 874^\circ\text{C}$), и поэтому является удобным объектом для изучения расплавов. Анионная структура кристаллического дисиликата натрия состоит из слоев тетраэдров SiO_4 с одним немостиковым атомом кислорода (Q^3).

Спектры КР стекол и расплавов состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$, полученные нами в интервале температур 293–1243 К, представлены на рис. 4.3. При сопоставлении видно, что в спектрах расплавов качественных изменений по сравнению со спектрами стекол не наблюдается. Вместе с тем при переходе от стекла к расплаву происходит изменение формы сложной линии в области $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$, связанное с увеличением плеча со стороны более высоких частот. Эта полоса обусловлена симметричными валентными колебаниями мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, которые имеют делокализованный характер; в работе [McMillan, 1984] показано, что положение данной полосы зависит от среднего межатомного угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в анионах. Можно предположить, что изменение формы полосы связано с изменением этого угла при распаде кремнекислородной сетки в процессе плавления.

Рис. 4.3. Спектры КР стекол и расплавов состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ при $T = 1243$ (1), 1198 (2), 1153 (3), 1073 (4), 1043 (5), 916 (6), 873 (7), 793 (8), 753 (9), 663 (10), 553 (11), 473 (12), 293 К (13)



Возможно, такой же причиной обусловлено наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$.

В высокочастотной области, представляющей наибольший интерес, наблюдаются две полосы с максимумами в областях $935\text{--}955$ и $1090\text{--}1110\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями концевых группировок в структурных единицах Q^2 и Q^3 соответственно. При всех температурах в спектрах КР доминирует вторая полоса. Это говорит о том, что силикатные анионы в расплавах, так же как и неупорядоченная сетка стекол стехиометрического состава дисиликата, построены в основном из структурных единиц Q^3 , являющихся элементами кремнекислородных слоев. Кроме Q^3 в стеклах есть и тетраэдры SiO_4 со всеми мостиковыми связями (Q^4), которые не имеют характеристических полос. Выше отмечалось, что их присутствие следует из необходимости баланса в стеклах среднего числа немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния. С повышением температуры и при переходе стекло–расплав относительная интенсивность полосы в области $935\text{--}955\text{ см}^{-1}$ возрастает (см. рис. 4.3), что свидетельствует об увеличении концентрации тетраэдров Q^2 .

Для количественного определения концентраций структурных единиц Q^n в зависимости от температуры высокочастотная область спектров расплавов, так же как и в случае стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, была представлена в виде суперпозиции трех линий, две из которых обусловлены колебаниями концевых группировок в структурных единицах Q^3 и Q^2 . Третья полоса с максимумом в области $1020\text{--}1040\text{ см}^{-1}$, проявляющаяся как плечо со стороны низких частот полосы $1090\text{--}1110\text{ см}^{-1}$, доминирующей в спектрах КР, отнесена к антисимметричным колебаниям мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Разложение высокочастотной области спектров

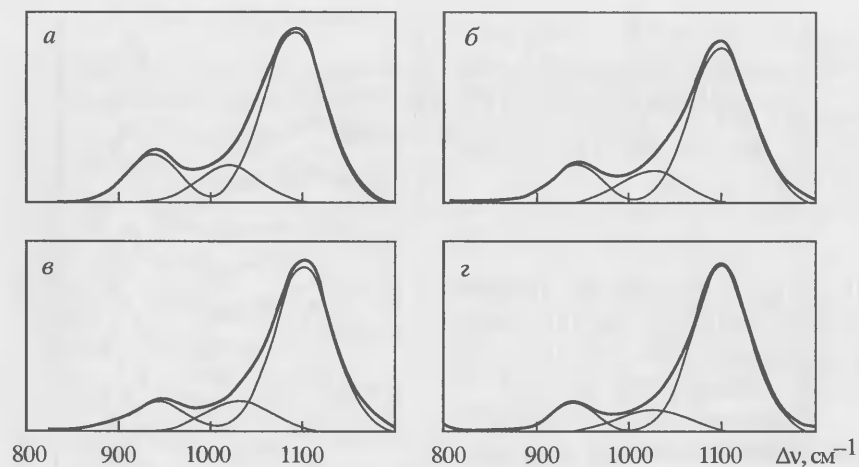


Рис. 4.4. Разложение высокочастотной области спектров КР стекол и расплавов состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ при $T = 1243$ (а), 1043 (б), 793 (в) и 293 К (з)

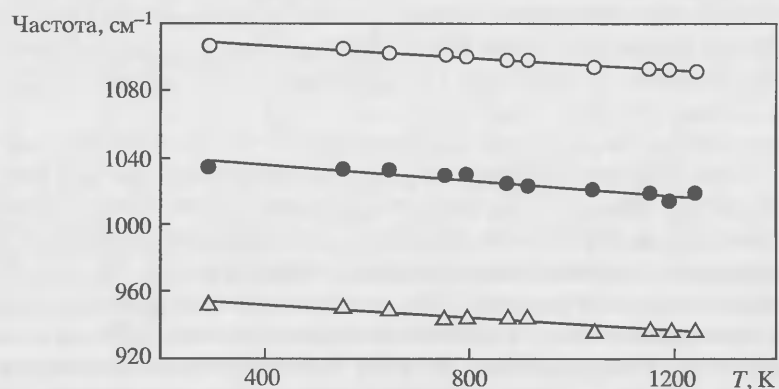


Рис. 4.5. Изменение положения полос в высокочастотной области спектров КР стекол и расплавов состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры

КР расплавов состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ при различных температурах иллюстрирует рис. 4.4.

При исследовании расплавов $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ показано, что температурная зависимость коэффициентов перехода от интенсивностей линий к концентрациям соответствующих структурных единиц (a_3 и a_2) слабая. Поэтому эти коэффициенты можно использовать для определения концентраций структурных единиц Q^n в расплавах состава дисиликата натрия. Концентрации структурных единиц Q^n , полученные для стекол и расплавов в интервале температур 293 – 1243 К, приведены в табл. 4.2. Следует отметить, что с ростом температуры максимумы характери-

Таблица 4.2

Частоты колебаний, концентрации структурных единиц Q^n , константы равновесия для стекол и расплавов состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ при различных температурах

T, К	Частота колебаний, см ⁻¹		Концентрация структурных единиц Q^n , %			K
	Q^2	Q^3	Q^4	Q^3	Q^2	
293	953	1108	10	80	10	0.016
473	950	1108	11	79	11	0.016
553	949	1106	11	78	11	0.018
633	949	1104	11	78	11	0.019
753	945	1103	11	78	11	0.021
793	945	1101	11	78	11	0.021
873	945	1100	12	76	12	0.024
913	944	1100	12	75	12	0.026
1043	942	1098	14	72	14	0.039
1073	942	1098	15	71	15	0.042
1153	937	1093	16	68	16	0.051
1198	935	1092	17	66	17	0.064
1243	935	1092	17	66	17	0.067

ческих полос несколько сдвигаются в низкочастотную область (рис. 4.5). Данный эффект наблюдали также в спектрах расплавов $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$. Сдвиг составляет ~ 20 см⁻¹ при изменении температуры от 293 до 1243 К. По мнению авторов работы [McMillan et al., 1992], это связано с усилением ангармоничности колебаний.

Равновесие между структурными единицами в расплавах $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ описывается уравнением (4.1). С повышением температуры константа равновесия этой реакции увеличивается, равновесие смещается вправо: концентрация тетраэдров Q^3 уменьшается с 80 до 66% , а концентрации тетраэдров Q^2 и Q^4 увеличиваются от 10 до 17% (см. табл. 4.2). Температурные зависимости концентраций структурных единиц Q^n в расплаве состава дисиликата натрия представлены на рис. 4.6. Видно, что наиболее сильные изменения происходят в интервале 873 – 1073 К. Этот интервал находится несколько выше температуры стеклования расплава дисиликата натрия, составляющей 743 К [Knoche et al, 1994].

Значение константы равновесия реакции (4.1) увеличивается от 0.016 до 0.067 при повышении температуры от 293 до 1243 К, при этом тетраэдры Q^2 остаются основными элементами в структуре расплавов этого состава. Зависимости концентраций

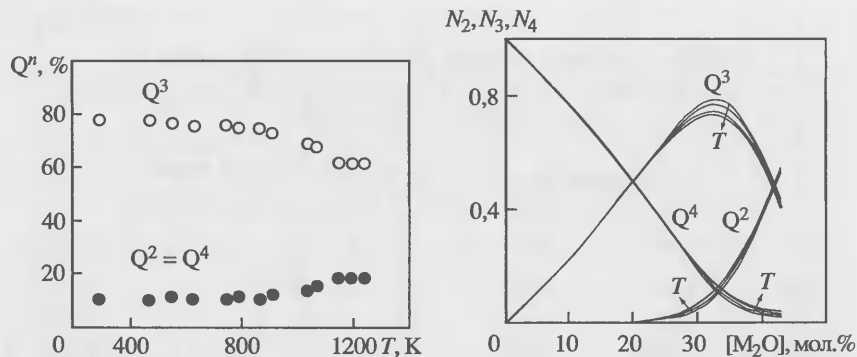


Рис. 4.6. Изменение концентраций тетраэдров Q^n в стеклах и расплавах состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры

Рис. 4.7. Изменение концентраций тетраэдров Q^n в стеклах и расплавах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в зависимости от состава и температуры

структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 , вычисленные в соответствии с уравнениями (3.5), от состава и температуры при данных значениях констант равновесия представлены на рис. 4.7.

Константа равновесия связана с энтальпией реакции (4.1) следующим соотношением:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}, \quad (4.3)$$

где ΔH – энтальпия, R – универсальная газовая постоянная. На зависимости $\ln K - 1/T$ (рис. 4.8) видны два линейных участка и излом вблизи температуры стеклования (T_g). Наклон функции при $T > T_g$ определяет энтальпию реакции (4.1). Значение ΔH , определенное как линейная регрессия методом наименьших квадратов, равно 20 ± 3 кДж/моль. Для расплавов состава дисиликата натрия найдено $\Delta H = 30 \pm 15$ [Brandriss, Stebbins, 1988] и 18.1 ± 1.8 кДж/моль [Mysen, Frantz, 1993].

Таким образом, проведенные исследования показали, что структура стекол и расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с содержанием SiO_2 более 60 мол.% состоит из тетраэдров Q^4 , Q^3 и Q^2 , равновесие между которыми в расплавах описывается уравнением (4.1). Константа равновесия этой реакции зависит от тем-

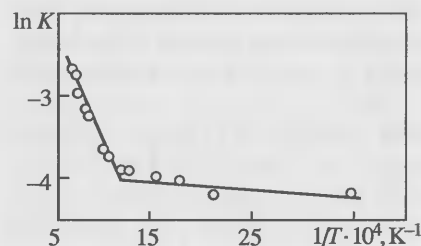


Рис. 4.8. Зависимость константы равновесия реакции (4.1) в стеклах и расплавах состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ от температуры

пературы и энтальпия, определенная по наклону этой зависимости при $T > T_g$, составляет 20 ± 3 кДж/моль. При охлаждении расплава и переходе в стеклообразное состояние равновесие (4.1) "замораживается" при температуре, близкой к температуре стеклования.

4.2. Структура высокощелочных расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с содержанием $\text{SiO}_2 \leq 50$ мол.%

Структурными единицами силикатных расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния более 60 мол.% являются Q^4 , Q^3 и Q^2 . Тетраэдры SiO_4 с большим количеством немостиковых атомов кислорода (Q^1 и Q^0) появляются в расплавах с более высоким содержанием оксидов-модификаторов. Можно предположить, что строение расплавов в этой области составов будет описываться реакциями, аналогичными реакциям (4.1) и (4.2), в которых будут участвовать структурные единицы Q^1 и Q^0 . Данные о структуре таких высокощелочных расплавов имеют принципиальное значение для понимания механизма образования кремнекислородных анионов в расплавах и стеклах. Следует отметить, что практически все полимерные модели, базирующиеся на процессах поликонденсации тетраэдров SiO_4 , в первую очередь рассматривают структуру расплавов в области составов от орто- до метасиликата.

Нами изучены расплавы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ ($x = 67, 60, 55, 50\%$), по составу соответствующие стехиометрическому ортосиликату (67% Na_2O), диортосиликату (60% Na_2O) и метасиликату (50% Na_2O).

Спектр КР расплава $67\text{Na}_2\text{O} \cdot 33\text{SiO}_2$, зарегистрированный при температуре 1123 К, представлен на рис. 4.9. В спектре присутствуют две полосы с максимумами 795 и 870 см^{-1} , обусловленные колебаниями изолированных тетраэдров SiO_4 с четырьмя концевыми атомами кислорода (Q^0) и тремя концевыми и одним мостиковым атомом кислорода (Q^1), а также интенсивная полоса с максимумом 1048 см^{-1} , связанная с полносимметричным колебанием анионов CO_3^{2-} . В случае кристаллических карбонатов этим ионам соответствует полоса в области 1080–1090 см^{-1} (например, 1086 см^{-1} для кальцита, 1090 см^{-1} для магнезита).

Равновесие между структурными единицами в расплаве описывается следующим уравнением:



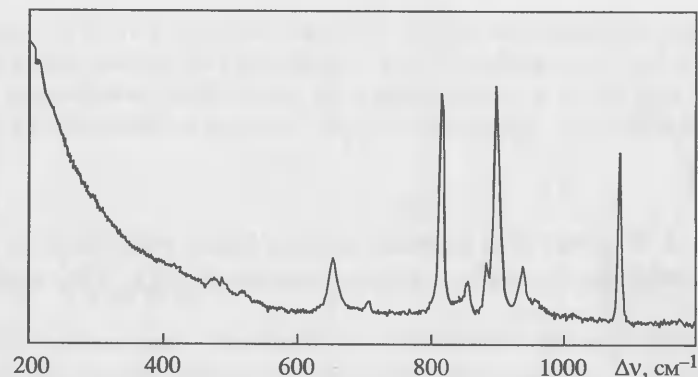


Рис. 4.9. Спектр КР расплава состава $67\text{Na}_2\text{O} \cdot 33\text{SiO}_2$ при 1123 К

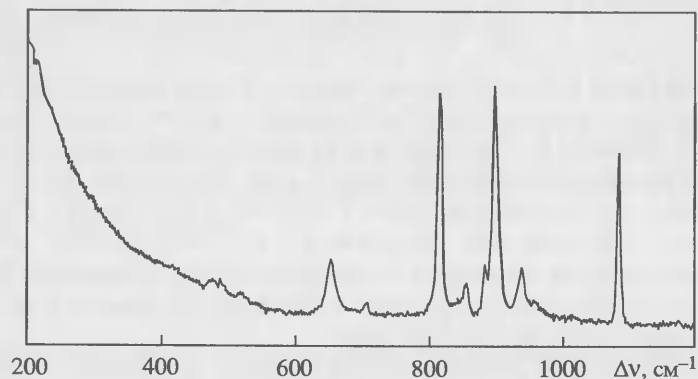


Рис. 4.10. Спектр КР продуктов кристаллизации расплава состава $67\text{Na}_2\text{O} \cdot 33\text{SiO}_2$

где O^{2-} – анионы кислорода, не входящие в состав тетраэдров SiO_4 . В расплаве такие анионы включены в карбонат-ионы CO_3^{2-} . В структуре предельно деполимеризованного расплава состава ортосиликата натрия присутствуют изолированные тетраэдры SiO_4^{4-} и димеры $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ из двух связанных между собой кремнекислородных тетраэдров.

В спектре КР кристаллических фаз, полученных при медленном охлаждении расплава (рис. 4.10), присутствуют типичные для спектров кристаллических соединений узкие полосы шириной $\sim 5\text{--}10\text{ см}^{-1}$. Большое число интенсивных полос свидетельствует о том, что при медленном охлаждении расплава образуется несколько кристаллических фаз. Основная полоса с максимумом 813 см^{-1} обусловлена колебаниями изолированных тетраэдров SiO_4^{4-} в ортосиликате натрия. Полоса с максимумом 897 см^{-1}

связана с колебаниями концевых группировок, а полоса 652 см^{-1} – с колебаниями связей $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ в димерах $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ в диортосиликате натрия. Интенсивная полоса с максимумом 1092 см^{-1} обусловлена внутренними колебаниями ионов CO_3^{2-} в непрореагировавшем карбонате натрия.

Полученные результаты соответствуют представлениям об анионном равновесии в силикатных расплавах, которое в модели Тула и Самиса [Toop, Samis, 1962] описывается как равновесие между ионами кислорода в различных позициях



где O^- концевые, O^0 – мостиковые атомы кислорода, O^{2-} – свободные анионы кислорода, не входящие в тетраэдры SiO_4 . Согласно этой модели, в расплаве ортосиликата натрия 2 моля Na_2O взаимодействуют с одним молем SiO_2 с образованием силикатных анионов, причем часть анионов O^{2-} остается свободной. Существование мостиковых атомов кислорода и соответственно мостиковых связей $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ подтверждается присутствием в расплаве состава ортосиликата анионов $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

В спектрах КР расплавов $60\text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{SiO}_2$ стехиометрического состава диортосиликата натрия (рис. 4.11) происходят незначительные изменения при изменении температуры. В высокочастотной области доминирует полоса с максимумом 860 см^{-1} , на которой отчетливо различаются два плеча со стороны низких ($\sim 800\text{ см}^{-1}$) и высоких ($\sim 920\text{ см}^{-1}$) частот. Кроме этих полос присутствует полоса с максимумом в области $620\text{--}630\text{ см}^{-1}$. Положение максимума этой полосы с повышением температуры смещается от 630 к 620 см^{-1} . В соответствии с интерпретацией спектра расплава состава ортосиликата натрия основную полосу с максимумом 860 см^{-1} можно приписать колебаниям концевых группировок в структурных единицах Q^1 (тетраэдры SiO_4 с тремя немостиковыми и одним мостиковым атомом кислорода). Эти структурные единицы могут входить в состав димеров $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ или располагаться на концах цепочечных силикатных анионов. Низкочастотное плечо с максимумом 800 см^{-1} обусловлено колебаниями Q^0 (изолированных ортосиликатных анионов SiO_4^{4-}). Высокочастотное плечо с максимумом $\sim 920\text{ см}^{-1}$ связано с колебаниями Q^2 (тетраэдров SiO_4 с двумя немостиковыми и двумя мостиковыми атомами кислорода). Такие тетраэдры, являющиеся элементами кремнекислородных анионов с цепочечной или кольцевой структурой, отсутствуют в расплаве ортосиликата натрия и появляются с увеличением степени полимериза-

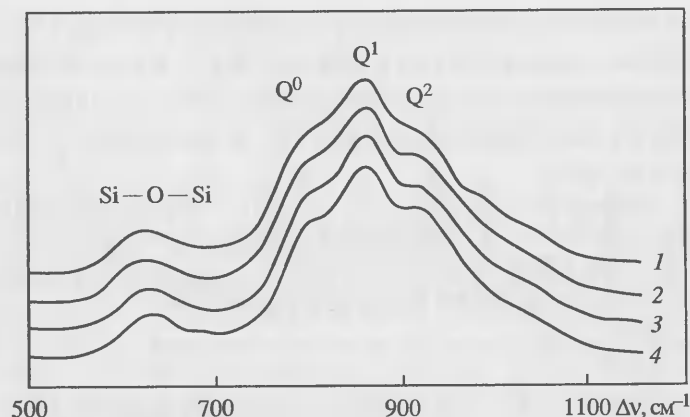


Рис. 4.11. Спектры КР расплава состава $60\text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{SiO}_2$ при $T = 1336$ (1), 1288 (2), 1227 (3) и 1182 К (4)

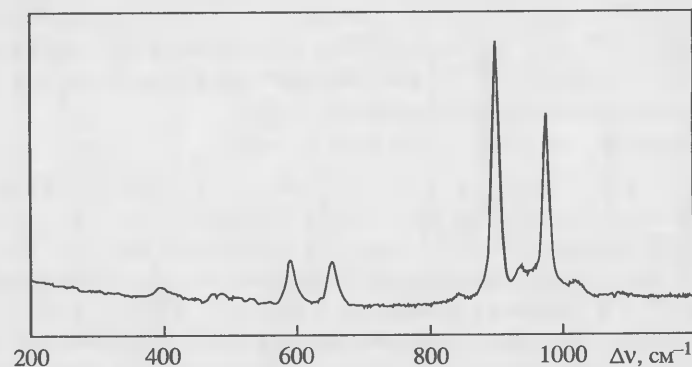
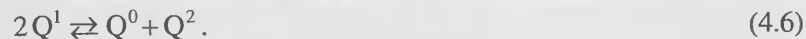


Рис. 4.12. Спектр КР продуктов кристаллизации расплава состава $60\text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{SiO}_2$

ции расплава. Полоса с максимумом в области $620\text{--}630\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями связей Si-O-Si в полимеризованных силикатных анионах. Следует отметить, что в спектре КР расплавов состава диортосиликата натрия полоса 1050 см^{-1} , соответствующая колебаниям CO_3^{2-} , практически отсутствует, т.е. взаимодействие карбоната натрия с диоксидом кремния проходит до конца. Равновесие между структурными единицами можно описать следующим уравнением



Таким образом, в расплаве состава диортосиликата, так же как в расплаве ортосиликата натрия, присутствуют структур-

ные единицы Q^0 , Q^1 , Q^2 . Это свидетельствует о том, что в расплаве диортосиликата кроме изолированных ортосиликатных анионов SiO_4^{4-} и димеров $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ существуют цепочечные анионы небольшого размера (например, тримеры и тетрамеры).

Предложенная интерпретация спектров подтверждена результатами, полученными при медленном охлаждении и кристаллизации расплава стехиометрического состава диортосиликата натрия. Спектр КР образующихся кристаллических фаз представлен на рис. 4.12. Этот спектр проще, чем спектр продуктов кристаллизации расплава ортосиликата натрия. В высокочастотной области наблюдается одна интенсивная полоса с максимумом $\sim 897\text{ см}^{-1}$ и полоса 650 см^{-1} , связанные с колебаниями концевых группировок и колебаниями связей Si-O-Si в димерах $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ в диортосиликате натрия. Очевидно, что при понижении температуры реакция (4.6) смещается в сторону образования структурных единиц Q^1 , т.е. короткие цепочечные анионы взаимодействуют с ортосиликатными анионами с образованием димеров $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ и при кристаллизации формируется диортосиликат натрия.

В высокочастотной области спектра КР расплава состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ (рис. 4.13) доминирует полоса с максимумом 935 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями Q^2 . Со стороны низких частот на ней отчетливо проявляется плечо с максимумом 850 см^{-1} , обусловленное колебаниями тетраэдров Q^1 , которые занимают позиции на концах цепочечных силикатных анионов. Кроме этих полос есть полоса с максимумом 630 см^{-1} , вызванная колебаниями связей Si-O-Si в полимеризованных силикатных анионах. Спектры КР расплавов состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ в интервале температур $1164\text{--}1371\text{ К}$ представлены на рис. 4.14. Изменения в этих спектрах при варьировании температуры, как и в спектрах расплавов состава диортосиликата, незначительны.

Таким образом, основными структурными единицами расплавов состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ являются тетраэдры Q^2 и Q^1 , входящие в состав цепочечных анионов. Димер $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ при этом можно рассматривать как линейный анион из двух тетраэдров SiO_4 . Повышение интенсивности полосы, соответствующей колебаниям Q^2 , в спектрах КР расплавов этого состава по сравнению со спектрами расплава состава диортосиликата натрия свидетельствует об удлинении цепочечных анионов с увеличением содержания SiO_2 .

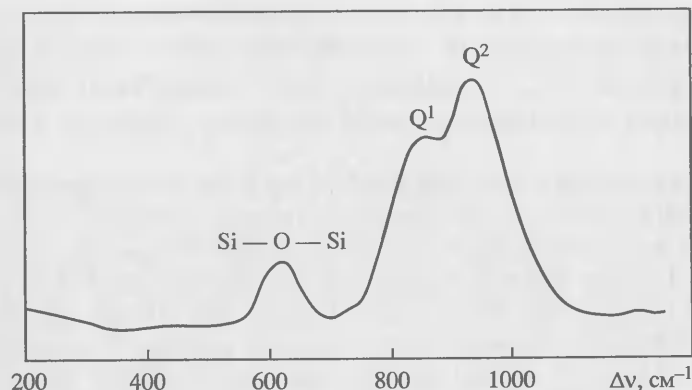


Рис. 4.13. Спектр КР расплава состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ при 1338 К

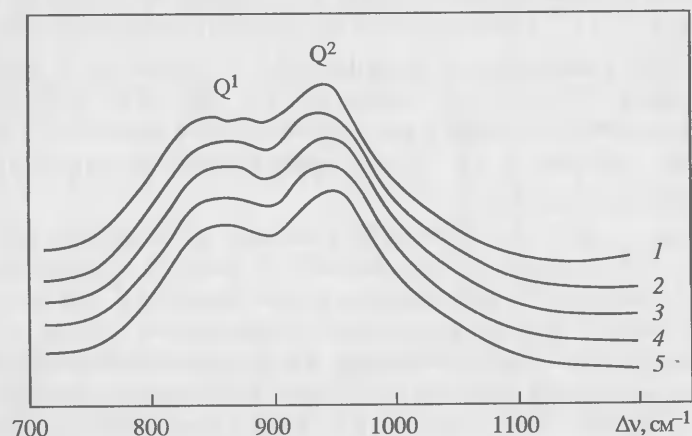


Рис. 4.14. Спектры КР расплава состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ при $T = 1371$ (1), 1321 (2), 1262 (3), 1215 (4) и 1164 К (5)

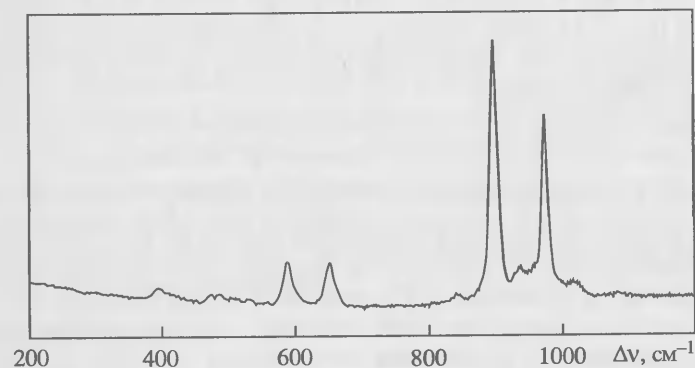


Рис. 4.15. Спектр КР продуктов кристаллизации расплава состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$

В высокочастотной области спектра КР кристаллических фаз, полученных при медленном охлаждении и кристаллизации расплава состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ (рис. 4.15), наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами ~ 897 см^{-1} и ~ 975 см^{-1} , связанные с колебаниями концевых группировок в структурных единицах Q^1 и Q^2 соответственно. В области колебаний связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ также наблюдаются две полосы с максимумами 655 и 580 см^{-1} . Таким образом, при медленном охлаждении расплавов этого состава кристаллизуются две фазы: диортосиликат и метасиликат натрия, и спектр КР продуктов кристаллизации представляет собой суперпозицию спектров этих фаз. Анионная структура метасиликата натрия построена из бесконечно длинных кремнекислородных цепочек. Выше было отмечено, что в структуре расплава состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ присутствуют цепочечные анионы конечной длины. Медленное охлаждение расплава и его кристаллизация сопровождаются, с одной стороны, соединением цепочечных анионов друг с другом, а с другой — образованием димеров $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

В высокочастотной области спектра КР расплава состава $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ (рис. 4.16) доминирует полоса с максимумом 952 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями тетраэдров Q^2 . Со стороны высоких частот на ней проявляется плечо при 1040 см^{-1} , обусловленное колебаниями Q^3 . Кроме этого наблюдается отчетливо выраженное плечо с максимумом 840 см^{-1} , связанное с валентными колебаниями тетраэдров Q^1 , находящимися на концах линейных силикатных анионов. В низкочастотной области спектра присутствует полоса 610 см^{-1} , вызванная колебаниями связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в полимеризованных силикатных анионах. При изменении температуры изменения спектров КР расплавов состава $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ в высокочастотной области незначительны (рис. 4.17).

Таким образом, основными структурными единицами расплавов состава $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ служат срединные элементы цепочечных анионов — тетраэдры Q^2 . Усиление интенсивности полосы, соответствующей колебаниям тетраэдров Q^2 , в спектрах КР расплавов этого состава по сравнению со спектрами расплавов более щелочных составов свидетельствует о том, что основные структурные изменения в расплавах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с изменением состава от ортосиликата до метасиликата связаны с возрастанием длины цепочечных силикатных анионов при увеличении содержания SiO_2 . В структуре расплава метасиликата натрия присутствует заметное количество структурных единиц Q^3 , что свидетельствует о появлении разветвленных цепочечных анионов.

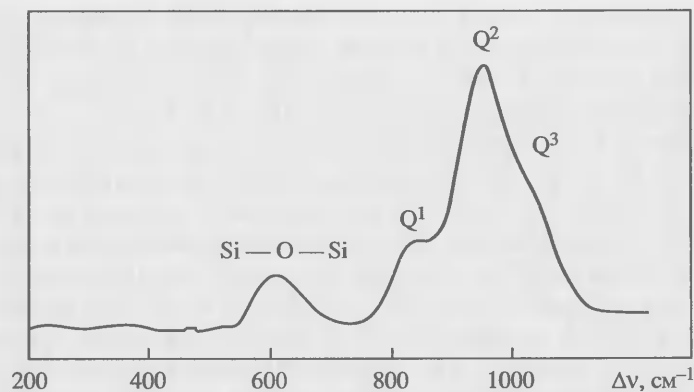


Рис. 4.16. Спектр КР расплава состава $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ при 1462 К

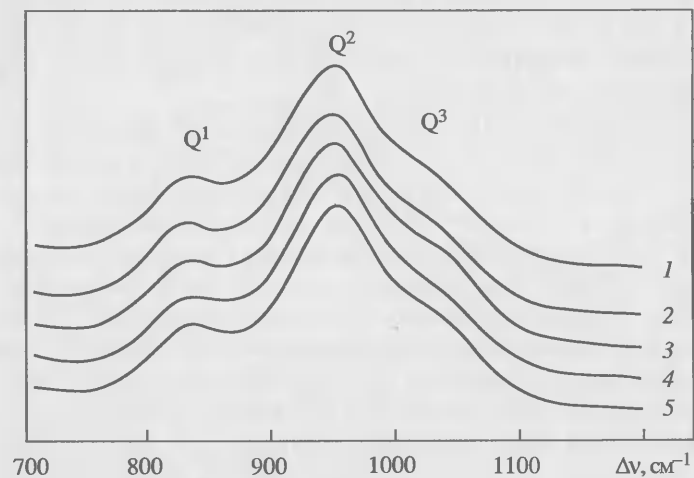


Рис. 4.17. Спектры КР расплава состава $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ при $T = 1462$ (1), 1420 (2), 1370 (3), 1314 (4) и 1262 К (5)

В высокочастотной области спектра КР кристаллических фаз, полученных при медленном охлаждении расплава (рис. 4.18), наблюдается одна интенсивная полоса с максимумом 975 см^{-1} , обусловленная колебаниями концевых группировок в структурных единицах Q^2 . В области колебаний связей Si—O—Si также присутствует интенсивная полоса с максимумом 590 см^{-1} . Этот спектр типичен для кристаллического метасиликата натрия и согласуется со спектром, приведенным в работе [Brawer, White, 1975]. Анионная структура кристаллического метасиликата натрия представляет собой бесконечно длинные кремнекислородные цепочки. Медленное охлаждение расплава метасиликата

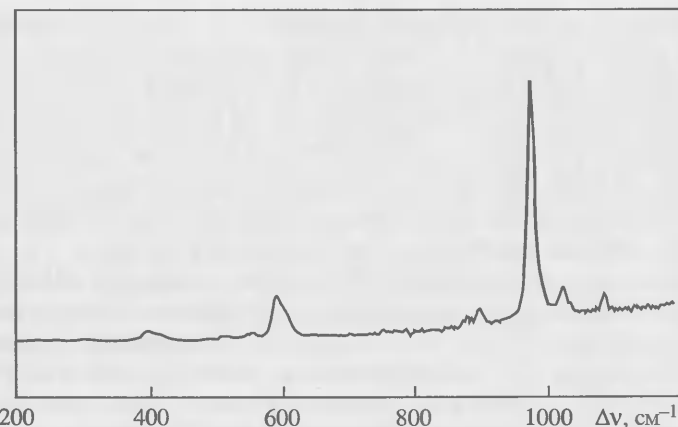


Рис. 4.18. Спектр КР продуктов кристаллизации расплава состава $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$

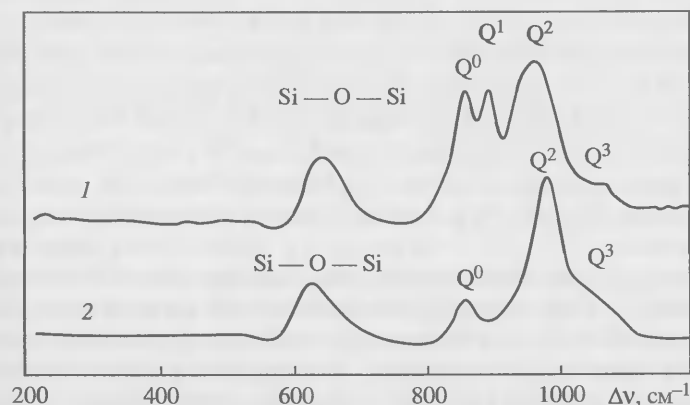


Рис. 4.19. Спектры КР стекол составов $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ (1) и $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ (2)

натрия и его кристаллизация сопровождаются изменением структуры, при котором цепочки конечной длины, имеющие точки разветвления, перестраиваются в бесконечно длинные цепочки.

Спектры КР стекол составов $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ и $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$, полученных быстрым охлаждением соответствующих расплавов представлены на рис. 4.19. В высокочастотной области спектра первого стекла наблюдаются три хорошо выраженные полосы с максимумами 860 , 895 и 965 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями структурных единиц Q^0 , Q^1 и Q^2 соответственно. Обращает на себя внимание, что характеристические полосы в спектрах стекол довольно значительно (на $\sim 30\text{--}40\text{ см}^{-1}$) смещены в область более высоких частот по

сравнению с аналогичными полосами в спектрах расплавов. Кроме того, в спектрах стекол присутствует небольшое плечо с максимумом 1050 см^{-1} , связанное с валентными колебаниями концевых группировок тетраэдров Q^3 . В низкочастотной области наблюдается полоса с максимумом 640 см^{-1} , вызванная колебаниями связей Si-O-Si в силикатных анионах. Сопоставление спектров стекла и расплава состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$ показало, что между ними есть определенные различия. Эти различия связаны с перестройкой структуры при стекловании: в стекле появляются изолированные ортосиликатные тетраэдры SiO_4^{4-} , которых не было в расплаве. Очевидно, что появление тетраэдров Q^0 сопровождается уменьшением количества тетраэдров Q^1 – концевых элементов цепочечных анионов, т.е. при понижении температуры и переходе расплав–стекло концы кремнекислородных цепочек становятся неустойчивыми и появляется тенденция к увеличению размеров цепочечных анионов.

Более отчетливо данная тенденция выражена при стекловании расплавов состава метасиликата натрия. В высокочастотной области спектра КР стекла $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ наблюдаются только две полосы с максимумами 856 и 980 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями структурных единиц Q^1 и Q^2 соответственно. Кроме того, увеличивается интенсивность плеча с максимумом 1050 см^{-1} , связанного с валентными колебаниями концевых группировок тетраэдров Q^3 . В низкочастотной области наблюдается полоса с максимумом 625 см^{-1} , вызванная колебаниями связей Si-O-Si в силикатных анионах. Сравнение спектров стекла и расплава этого состава показало, что при переходе расплав–стекло исчезает полоса, обусловленная колебаниями концевых структурных единиц Q^1 , расположенная в области 850 см^{-1} в спектре расплава и в области 895 см^{-1} в спектре стекла. Вместе с тем в спектре стекла состава метасиликата натрия появляется полоса с максимумом 860 см^{-1} , обусловленная колебаниями структурных единиц Q^0 . Анализ спектров КР расплавов и стекол состава метасиликата натрия подтверждает изменения, происходящие при перестройке анионной структуры в процессе стеклования расплавов состава $55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{SiO}_2$. В стекле $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ структурные единицы Q^1 вообще исчезают, что свидетельствует о соединении цепочечных анионов друг с другом при переходе расплав–стекло. Очевидно, что такой перестройке структуры анионных группировок способствует низкая вязкость силикатных расплавов с содержанием $\text{SiO}_2 \leq 50$ мол. %.

Таким образом, стеклование высокощелочных расплавов сопровождается значительным увеличением размеров линейных

силикатных анионов. Это в определенной степени согласуется с представлениями об агрегативном строении стекла [Ботвинкин, 1955], согласно которым стеклообразующие расплавы состоят из агрегатов с достаточно прочными внутренними связями, взаимодействие таких агрегатов друг с другом является гораздо более слабым. Ботвинкин предполагал, что при охлаждении расплавов размеры агрегатов растут, увеличивается занимаемый ими объем и в пределе образуется неупорядоченная сетка стекла. Данный механизм во многом аналогичен механизму структурирования коллоидных растворов при переходе в твердое состояние [Ребиндер, 1955].

4.3. О соответствии структур силикатных расплавов и стекол

Особенность силикатных расплавов заключается в том, что они проявляют свойства жидкости, но при быстром охлаждении переходят в стеклообразное состояние и проявляют свойства твердых тел. Согласно общепринятым представлениям структура силикатных стекол представляет собой бесконечную неупорядоченную сетку из связанных между собой тетраэдров SiO_4 , а силикатные расплавы состоят из силикатных анионов конечного размера.

Вместе с тем исследования силикатных стекол и расплавов с достаточно высоким содержанием SiO_2 показали, что их локальные структуры качественно не отличаются, т.е. они построены из одних и тех же тетраэдров Q^n . Выше было показано, что равновесие между структурными единицами Q^n в силикатных расплавах описывается реакцией (4.1), константа равновесия которой зависит от типа катиона-модификатора и температуры. При стекловании расплава равновесие (4.1) будет смещаться, замораживаясь при температуре, при которой скорость релаксации процесса установления равновесия между структурными единицами Q^n становится меньше скорости охлаждения расплава. Таким образом, фундаментальные различия физических свойств расплавов и стекол нельзя объяснить различиями их локальных структур.

Обсуждая реакции между структурными единицами и константы равновесия в фосфатных системах Ван Везер [Ван Везер, 1962] писал, что "константы будут несколько необычными в том смысле, что величины, входящие в них, представляют собой части молекул или молекулярных ионов, а не целую молекулу или ион. Тем не менее, рассматривая равновесие между

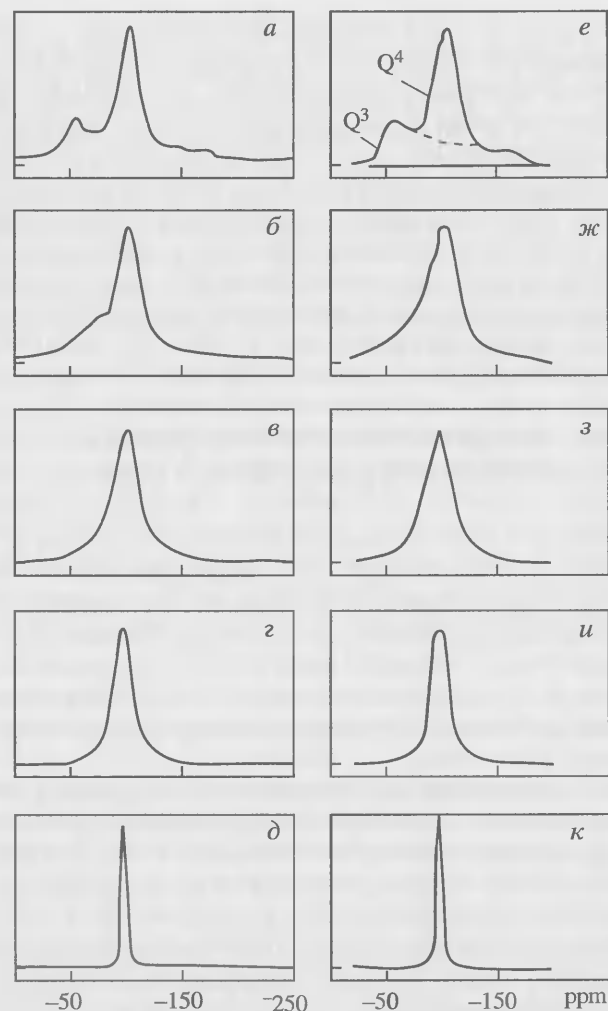


Рис. 4.20. Статические спектры ЯМР ^{29}Si стекла $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ и расплава того же состава (слева) и результаты компьютерного моделирования спектров (справа) при условии быстрого обмена мостиковых и немостиковых атомов кислорода между структурными единицами Q^n

$T = 697$ (а), 774 (б), 800 (в), 847 (г), 997 °C (д); $\omega = 2000$ (е), 10000 (ж), 25000 (з), 50000 (и), 500000 Гц (к)

этим структурными единицами, можно предположить, что молекулы и молекулярные ионы многократно образуются и распадаются за время, в течение которого достигается равновесие. Это значит, что в данном случае молекулы или молекулярные ионы следует рассматривать как непрочные агломераты, оказывающие на равновесие не большее влияние, чем то, которое

ассоциация молекул воды за счет водородных связей оказывает на равновесие с участием воды". Это предположение Ван Везера и корректность такого подхода применительно к силикатным системам подтверждены исследованиями силикатных расплавов с использованием спектроскопии ядерного магнитного резонанса, выполненными в конце 1980-х – начале 1990-х годов Стеббинсом с соавт. [Stebbins, 1988; Fernan, Stebbins, 1990; Stebbins et al., 1992]. Спектры ЯМР стекол и расплавов состава $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ представлены на рис. 4.20. При температурах ниже температуры стеклования спектр ЯМР состоит из двух основных компонент, связанных с асимметричными позициями Q^3 и симметричными позициями Q^4 . С повышением температуры эти линии сужаются, и при высоких температурах наблюдается только одна узкая линия, так что спектры ЯМР силикатных расплавов и стекол принципиально различны.

На основе полученных данных был сделан вывод о том, что при высоких температурах происходит быстрый обмен мостиковых и немостиковых атомов кислорода между структурными единицами Q^n , скорость которого увеличивается при повышении температуры. Линии ЯМР, соответствующие различным тетраэдрам Q^n , вырождаются в одну линию, когда скорость обмена становится больше расстояния между линиями. Это происходит при температурах, превышающих температуру стеклования на $200\text{--}300$ К, при этом регистрируемая отдельная узкая линия характеризует некоторую усредненную динамическую структурную единицу, поэтому из спектров ЯМР не может быть получена информация о Q^n -распределении. Авторы подтверждают свои выводы результатами компьютерного моделирования температурных изменений спектров ЯМР ^{29}Si стекла состава тетра-силиката калия, а также исследованиями спектров ядер ^{17}O в зависимости от температуры [Stebbins et al., 1992]. В спектре ЯМР стекла состава $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ наблюдаются два дублета, связанные с мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода (рис. 4.21). Эти дублеты уширены из-за разброса длин связей Si-O и углов между ними. При высоких температурах в спектре ЯМР проявляется только одна линия, что свидетельствует о быстром обмене между мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода.

Таким образом, уравнение диспропорционирования (4.1) описывает динамический процесс: при высоких температурах происходит постоянный обмен между структурными единицами Q^n , который связан с превращением мостиковых атомов кислорода в немостиковые и наоборот. При этом связи Si-O разрываются и снова восстанавливаются с высокой скоростью, а силикатные

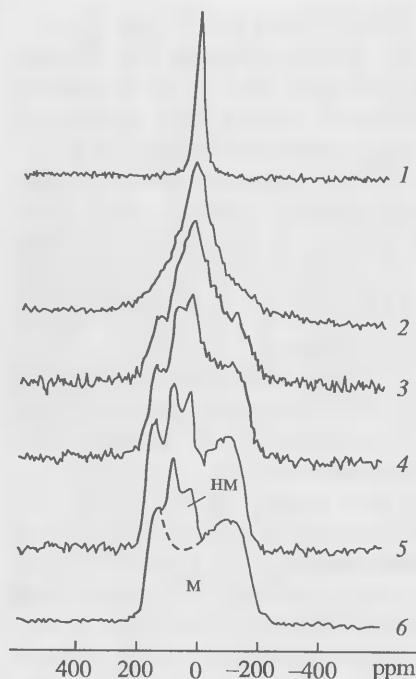


Рис. 4.21. Статические спектры ЯМР ^{17}O стекла $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ при $T = 943$ (1), 741 (2), 690 (3), 639 (4), 485 (5) и 25°C (6) и расплава того же состава

На спектре ЯМР при 25°C отмечены квадрупольные дублеты мостиковых (м) и немостиковых (нм) атомов кислорода

анионы в расплавах существуют не как отдельные молекулярные группировки, а как топологически связанные структурные единицы с коротким временем жизни, которое определяется скоростью обмена структурных единиц атомами кислорода. Анализируя формы линий ЯМР, можно оценить это время. Например, для стекол состава дисиликата натрия оно составляет микросекунды

при температуре 1000°C и наносекунды при 1600°C [Stebbins et al., 1992].

Авторы работы [Liu et al., 1988], оценив значение энергии активации динамического обмена между мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода в расплавах, показали, что она сопоставима с энергией активации вязкого течения при той же температуре. На основании этого они сделали выводы, что такая непрерывная перестройка локальной структуры является одним из основных механизмов вязкого течения силикатных расплавов.

Следует заметить, что спектры КР при высоких температурах отражают "мгновенную" (среднюю) картину структуры силикатных расплавов, потому что временная шкала эксперимента по комбинационному рассеянию света определяется временем жизни возбужденных колебательных состояний. Это время, составляющее 10^{-11} – 10^{-13} с, гораздо меньше времен жизни структурных единиц Q^n , что позволяет использовать спектроскопию КР (в отличие от спектроскопии ЯМР) для определения Q^n -распределения при высоких температурах. Именно этим обусловлено подобие спектров КР стекол и расплавов.

4.4. Исследование систем силикатный расплав–расплавленная соль с применением высокотемпературной инфракрасной спектроскопии

Взаимодействие силикатных стекол с солевыми расплавами при высоких температурах сопровождается их полным или частичным растворением. Полученный расплав-раствор можно рассматривать как результат смешения простого ионного расплава, между компонентами которого действуют в основном кулоновские силы, и полимеризованного силикатного расплава, состоящего из сложных кремнекислородных анионов с сильными ковалентными связями и ассоциированных с ними катионов-модификаторов. Так как концентрация силикатной компоненты в этих растворах-расплавах очень низка, то появляется возможность изучать разбавленные растворы, в которых силикатные анионы не взаимодействуют друг с другом. В работе [Анфилов и др., 1978] криоскопическим методом установлены средние размеры кремнекислородных анионов, образующихся при растворении силикатных стекол в галогенидных расплавах. Было показано, что при растворении появляются анионы очень небольшого размера. Однако данный метод не дает информации о структуре этих анионов. В работе [Юринов, 1973] рассмотрены ИК-спектры излучения раствора диоксида кремния в расплаве хлорида натрия. Однако эксперимент проводили в окислительной атмосфере, и при взаимодействии силикатных анионов с кислородом воздуха происходила деполимеризация кремнекислородного каркаса до трехчленных колец Si_3O_9 .

Нами впервые были получены ИК-спектры растворов силикатных стекол в расплавленных солях в атмосфере инертного газа [Быков и др., 1987а; Быков и др., 1991б]. Спектры зарегистрированы при 1088 К, концентрации растворяемых силикатных стекол составляли 10^{-2} – 10^{-3} мол. долей.

На рис. 4.22 представлены ИК-спектры излучения расплавов системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ – NaCl ; значения частот и отнесение полос приведены в табл. 4.3. Данные спектры отличаются от ИК-спектров силикатных стекол или расплавов. В них наблюдается группа полос в области 1000 – 1200 см^{-1} и полоса в области 900 – 1000 см^{-1} .

При интерпретации полученных ИК-спектров, так же как при анализе колебательных спектров кристаллических и стеклообразных силикатов, валентные колебания силикатных анионов рассматривают отдельно от всех прочих и классифицируют по

Таблица 4.3

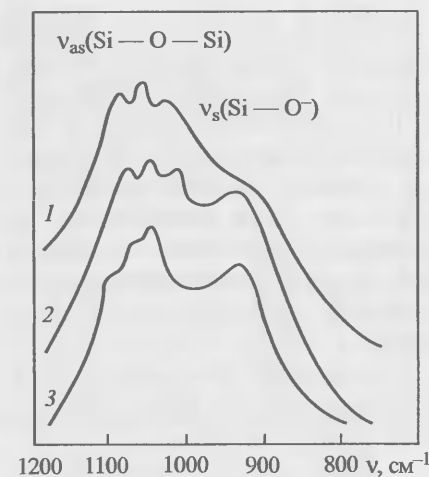
Частоты колебаний в ИК-спектрах и их отнесение для систем
силикатный расплав–расплавленная соль

Система	Частота колебаний, см ⁻¹					
50Na ₂ O · 50SiO ₂ –NaCl	1085	1065	1050	–	930	–
33Na ₂ O · 67SiO ₂ –NaCl	1085	1060	1040	–	940	–
15Na ₂ O · 85SiO ₂ –NaCl	1095	1065	1050	–	940	–
33K ₂ O · 67SiO ₂ –KCl	1105	–	1025	–	970	720
33Cs ₂ O · 67SiO ₂ –CsF	1090	1065	1045	970	930	–
Отнесение колеба- ний	$\nu_{as}(\text{Si—O—Si})$		$\nu(\text{Si—F})$	$\nu(\text{Si—O}^-)$	$\nu_s(\text{Si—O—Si})$	

преимущественной принадлежности к колебаниям мостиковых связей Si—O—Si и немостиковых связей Si—O. Выше было отмечено, что в ИК-спектрах силикатных стекол в области 1000–1200 см⁻¹ расположена широкая полоса, обусловленная колебаниями мостиков Si—O—Si, а в области 900–1000 см⁻¹ — полоса, связанная с валентными колебаниями немостиковых связей [Колесова, 1965]. Максимум первой полосы смещается в сторону более низких частот с уменьшением степени полимеризации стекла [Власов и др., 1970]. В ИК-спектре стеклообразного диоксида кремния наблюдается интенсивная полоса с максимумом в области 1100 см⁻¹, обусловленная антисимметричными валентными колебаниями мостиков Si—O—Si. При введении оксидов щелочных металлов и увеличении их концентрации в стекле происходит деполимеризация трехмерной сетки SiO₂, вследствие чего постепенно меняется тип структурных единиц стекол от тетраэдров SiO₄ со всеми мостиковыми связями (Q⁴) к тетраэдрам SiO₄ с одним (Q³), а затем двумя (Q²) немостиковыми атомами кислорода. При этом полоса, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям мостиковых связей Si—O—Si, систематически смещается в область более низких частот. В стеклах состава дисиликата натрия, структура которых в основном построена из тетраэдров Q³, она имеет максимум при 1080 см⁻¹, а в стеклах состава метасиликата, в которых основными структурными единицами служат тетраэдры Q², — соответственно при 1050 см⁻¹.

Полоса в области 1000–1200 см⁻¹ в ИК-спектрах силикатных стекол обусловлена валентными антисимметричными колебаниями сильно взаимодействующих между собой мостиковых связей Si—O—Si, т.е. фактически в этих колебаниях принимает

Рис. 4.22. ИК-Спектры излучения расплавов системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ –NaCl, где $x = 15$ (1), 33 (2), 50% (3) при 1088 K



участие вся неупорядоченная микронеоднородная сетка стекол. Взаимодействие колебаний мостиковых связей различных анионных форм приводит к тому, что колебания смешиваются, и в области 1000–1200 см⁻¹ наблюдается одна полоса, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям связей Si—O—Si в сетке стекла.

При растворении силикатных стекол в солевых расплавах сетка разрушается, появляются силикатные анионы различного строения. В разбавленных растворах колебания этих анионов не зависят друг от друга, поэтому можно наблюдать отдельные полосы в области валентных антисимметричных колебаний мостиковых связей Si—O—Si. Сравнение ИК-спектров излучения стекол и расплавов системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ –NaCl позволяет отнести наиболее высокочастотную полосу излучения из трех в области 1000–1200 см⁻¹ к антисимметричным колебаниям связей Si—O—Si в силикатных анионах, являющихся фрагментами трехмерной каркасной структуры SiO₂ (см. табл. 4.3). Вторая и третья полосы обусловлены колебаниями аналогичного типа в слоистых и цепочечных анионах соответственно. Наличие трех частот антисимметричных колебаний мостиковых связей Si—O—Si в ИК-спектрах разбавленных растворов натрий-силикатных стекол в расплавах NaCl свидетельствует об отсутствии смешения колебаний структурных группировок, построенных из тетраэдров SiO₄ разного типа, а также о том, что кремнекислородные анионы построены из структурных единиц одного типа (или Q⁴, или Q³, или Q²). Это согласуется с предположением, согласно которому силикатные анионы, построенные из однотипных тетраэдров, обладают большей устойчивостью по сравнению с анионами, состоящими из тетраэдров разного типа [Анфилов и др., 1987].

Анализ относительных интенсивностей полос излучения в области 1000–1200 см⁻¹ (см. рис. 4.22) показал, что с увеличением содержания оксида натрия повышается концентрация цепоч-

ческих и снижается концентрация высокополимеризованных каркасных анионов. Кроме полимеризованных силикатных анионов (фрагментов каркасных, листовых и цепочечных структур) в расплавах системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2\text{--NaCl}$, возможно, присутствуют и простые (орто- и диортосиликатные) анионы, полосы колебаний которых расположены в области $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Эти зависимости согласуются с данными криоскопических измерений, показавших, что при увеличении содержания Na_2O в растворяемом стекле средний размер силикатных анионов в расплавленных солях уменьшается [Анфилов и др., 1978].

Изменение относительных интенсивностей полос в спектрах растворов силикатных стекол согласуется с тем, что широкая полоса антисимметричных колебаний мостиковых связей Si--O--Si в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, наблюдаемая для силикатных стекол, смещается в сторону низких частот с уменьшением степени полимеризации стекла. Это смещение обусловлено снижением концентрации высокополимеризованных анионных структурных группировок и, соответственно, увеличением содержания деполимеризованных группировок в стеклах при уменьшении содержания в них диоксида кремния.

Чтобы выяснить особенности строения растворов силикатных стекол в галогенидных расплавах с другими щелочными катионами методом ИК-спектроскопии были изучены системы $33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2\text{--KCl}$ и $33\text{Cs}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2\text{--CsF}$.

ИК-Спектр излучения разбавленного раствора стекла состава дисиликата калия в расплаве хлорида калия представлен на рис. 4.23, в табл. 4.3 приведены частоты и отнесение колебаний. Особенностью этого спектра является существование в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ не трех, как в спектре системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2\text{--NaCl}$, а только двух полос. Это можно объяснить тем, что в растворе калий-силикатного стекла образуются смешанные кремнекислородные анионы, состоящие из тетраэдров Q^4 и Q^3 , которые являются элементами каркасных и листовых группировок соответственно. При этом происходит смешение антисимметричных валентных колебаний мостиковых связей Si--O--Si , принадлежащих разным структурным фрагментам, и вместо двух отдельных полос в ИК-спектре появляется одна. Подтверждением возможности существования анионов такого вида можно считать тот факт, что в системе $\text{K}_2\text{O--SiO}_2$ из расплава может кристаллизоваться устойчивое соединение $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ – тетрасиликат калия, анионный мотив которого представляет собой сдвоенные кремнекислородные слои.

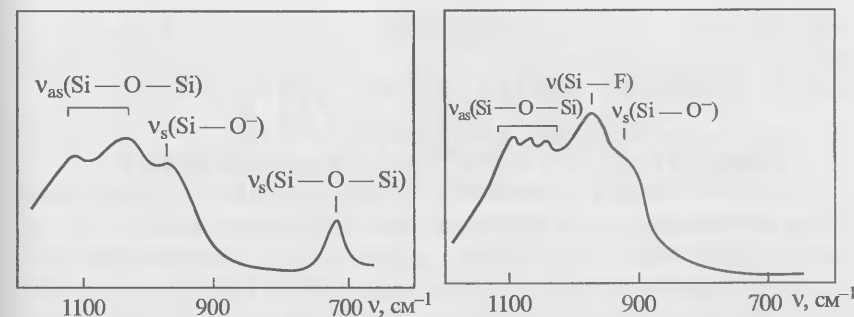


Рис. 4.23. ИК-Спектр излучения расплава состава $33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2\text{--KCl}$ при температуре 1088 K

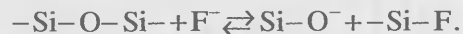
Рис. 4.24. ИК-Спектр излучения расплава состава $33\text{Cs}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2\text{--CsF}$ при температуре 940 K

Полоса с максимумом 1025 см^{-1} в ИК-спектре излучения расплава $33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2\text{--KCl}$ обусловлена антисимметричными валентными колебаниями силикатных анионов, построенных из тетраэдров Q^2 . Структурные единицы такого типа могут соединяться друг с другом с образованием силикатных анионов цепочечной или кольцевой формы. Характерной особенностью ИК-спектра излучения раствора стекла состава дисиликата калия в расплаве хлорида калия является существование полосы в области 720 см^{-1} , которая наблюдается в кристаллических силикатах, имеющих кольцевое строение [Лазарев, 1968], поэтому ее появление в спектре рассматриваемого расплава свидетельствует об образовании колец из тетраэдров SiO_4 .

ИК-Спектр излучения раствора стекла состава дисиликата цезия в расплаве фторида цезия представлен на рис. 4.24, в табл. 4.3 приведены частоты и отнесение колебаний. Большое число полос в спектре свидетельствует о разнообразии кремнекислородных анионов в этой системе. В области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ наблюдаются три полосы, обусловленные антисимметричными колебаниями мостиковых связей Si--O--Si в силикатных анионах каркасного, листового и цепочечного типов. Полоса с максимумом в области 930 см^{-1} связана с колебаниями немостиковых связей, в том числе и в простых орто- и диортосиликатных анионах. Дополнительную полосу с максимумом 970 см^{-1} можно отнести к колебаниям связей Si--F в разнолигандных фтор-кремнекислородных группировках.

На основании полученных результатов можно предположить, что в разбавленных растворах силикатных стекол во фто-

риде цезия происходит разрыв мостиковых связей Si—O—Si в кремнекислородных анионах и замещение части атомов кислорода на ионы фтора по схеме



В соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия равновесие этой реакции сильно смещено влево — в сторону образования соединений с максимально и минимально полярными связями [Когарко, Кригман, 1981]. Однако, если концентрация фторида значительно больше концентрации силиката (разбавленные растворы силикатных стекол в расплаве фторида), в системе присутствует значительное количество разнолигандных фтор-кремнекислородных группировок.

Глава 5

СТРУКТУРА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ С ДВУМЯ КАТИОНАМИ-СТЕКЛООБРАЗОВАТЕЛЯМИ

В предыдущих главах рассмотрены результаты исследования силикатных стекол и расплавов, в которых кремний является единственным катионом-стеклообразователем. Анионная структура таких систем строится на основе силикатных группировок различной степени сложности. Представляет интерес изучение особенностей строения силикатных систем с двумя катионами-стеклообразователями, каждый из которых может формировать свой собственный анионный мотив в стеклах или образовывать сложные анионы в расплавах. Данная глава посвящена исследованию структуры алюмосиликатных и силикофосфатных стекол и расплавов. Этот выбор обусловлен тем, что алюминий и фосфор играют важную роль в природных магматических процессах, и катионы данных элементов оказывают большое влияние на физико-химические свойства расплавов. Особенности строения анионных группировок в системах с двумя катионами-стеклообразователями определяются "конкуренцией" этих катионов, так как каждый из них стремится построить собственные энергетически наиболее выгодные анионные группировки. Очевидно, что этот процесс во многом определяется соотношением ионных потенциалов катионов-стеклообразователей. С учетом сказанного можно считать, что алюмосиликатные стекла и расплавы представляют собой системы, в которых второй катион (Al) является более "слабым", а силикофосфатные стекла и расплавы — системы, в которых второй катион (P) — более "сильный" по сравнению с кремнием.

5.1. Особенности структуры алюмосиликатных стекол с отношением $M_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1$

Алюминий — важнейший компонент магматических расплавов, поэтому изучение структуры алюмосиликатных расплавов и стекол необходимо для понимания процессов эволюции и кристаллизации природных магм. Большой интерес представляют

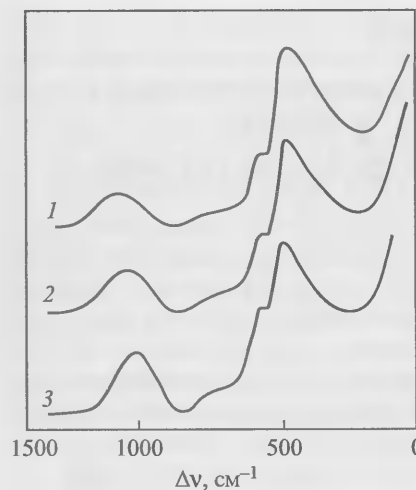


Рис. 5.1. Спектры КР стекол состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (1), $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (2) и NaAlSiO_4 (3) [McMillan et al., 1982]

закономерности формирования анионных группировок в этих системах.

Алюминий в силикатных расплавах и стеклах может иметь как тетраэдрическую координацию, являясь катионом-стеклообразователем, так и октаэдрическую координацию по кислороду и выступать в роли катиона-модификатора.

В первом случае необходима компенсация отрицательного заряда в тетраэдре AlO_4 , которая осуществляется катионами щелочных или щелочноземельных металлов. Поэтому структура алюмосиликатных расплавов в значительной степени определяется отношением $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, где М – щелочной или щелочноземельный металл.

Наиболее детально изучена структура алюмосиликатных стекол с $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ [Mysen et al., 1982a; McMillan et al., 1982; Navrotsky et al., 1982; Taylor, Brown, 1979]. В качестве примера на рис. 5.1 приведены спектры КР стекол $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ и NaAlSiO_4 , в которых изменяется отношение Al/Si при постоянном отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ [McMillan et al., 1982]. Составы этих стекол отвечают стехиометрическим составам альбита, жадеита и нефелина соответственно. Основная полоса в спектрах КР этих стекол расположена в низкочастотной (400–550 cm^{-1}) области и обусловлена симметричными валентными колебаниями мостиковых связей $\text{T}-\text{O}-\text{T}$, где ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$). В работах [Sharma et al., 1985; Matson et al., 1986] высказано предположение, что частота этой полосы слабо зависит от отношения Al/Si и типа катиона, компенсирующего заряд атома алюминия и определяется главным образом размером колец, в которых находятся тетраэдры TO_4 , т.е. средним порядком структуры алюмосиликатных стекол. Приведенные в табл. 5.1 данные, показывающие связь между размером алюмосиликатных колец и частотой симметричных колебаний мостиков $\text{T}-\text{O}-\text{T}$ в каркасных кристаллических алюмосиликатах, были использованы для определения размера алюмосиликатных колец в структуре каркасных алюмосиликатных стекол с отношением $\text{M}_2\text{O}(\text{MO})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$.

Таблица 5.1

Соотношение между $\nu_s(\text{T}-\text{O}-\text{T})$ и размерами кольцевых анионов в некоторых минералах (тектосиликатах) и их изохимических стеклах [Matson et al., 1986]

Минерал	Кристаллы		Стекла	
	$\nu_s(\text{T}-\text{O}-\text{T})$	размер колец	$\nu_s(\text{T}-\text{O}-\text{T})$	размер колец
α -Кварц	464	6	–	–
β -Кварц	464	6	–	–
α -Кристаллит	416	6	437	6
α -Тридимит	407	6	–	–
Коэсит	521	4	–	–
γ -Сподумен	480	6	–	–
β -Сподумен	492	5	476	6
Альбит	506	4	480	6
Санидин	513	4	491	6
Анортит	503	4	508	4
Лейцит	498	4 + 6	–	–
α -Карнегит	381	6	–	–
β -Нефелин	427	6	485	6

Высококачественную (800–1200 cm^{-1}) область спектров алюмосиликатных стекол с отношением $\text{M}_2\text{O}(\text{MO})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ можно представить как суперпозицию полос, обусловленных симметричными валентными колебаниями связей $\text{Si}-\text{O}$ в структурных единицах $\text{Q}^4(m\text{Al})$ [McMillan et al., 1982]. Тетраэдры SiO_4 с четырьмя мостиковыми атомами кислорода (Q^4) связаны с тетраэдрами AlO_4 , и индекс m обозначает число атомов алюминия во второй координационной сфере атомов кремния. Предполагается, что колебания связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ с определенной степенью приближения можно рассматривать как колебания преимущественно связей $\text{Si}-\text{O}$, и их частота зависит от числа связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. На основании проведенных исследований авторами был сделан вывод о том, что структура стекол систем $\text{SiO}_2-\text{CaAl}_2\text{O}_4$ и $\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$ представляет собой полностью полимеризованную сетку из связанных между собой тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . С увеличением содержания алюминия наблюдается последовательная смена алюмосиликатных единиц в следующем порядке: $\text{Q}^4(1\text{Al}) \rightarrow \text{Q}^4(2\text{Al}) \rightarrow \text{Q}^4(3\text{Al})$, и этим структурным группировкам приписаны соответствующие линии в спектрах КР.

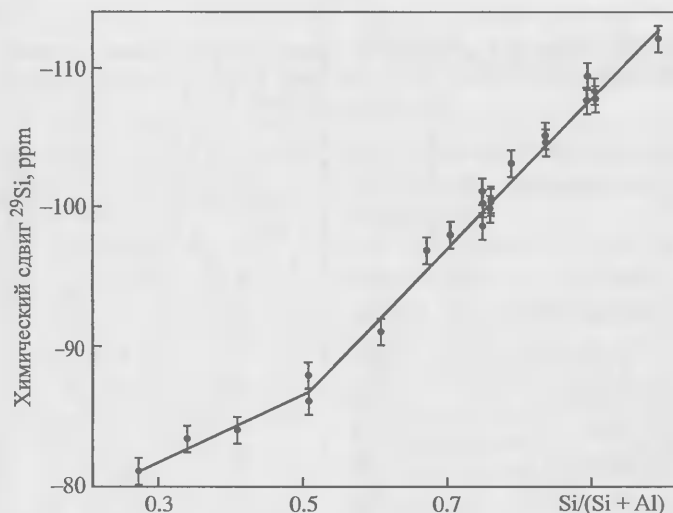


Рис. 5.2. Зависимость химического сдвига ^{29}Si от отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ в алюмосиликатных стеклах с $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ [Oestrike et al., 1987]

Исследования алюмосиликатных стекол с отношением $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения с вращением под магическим углом [Oestrike et al., 1987; Sato et al., 1991] также показали, что они имеют каркасную полностью полимеризованную тетраэдрическую структуру. Из анализа спектров ЯМР ^{27}Al установлено, что атомы алюминия находятся в тетраэдрической координации и группировки AlO_6 в этих стеклах отсутствуют. Зависимость химического сдвига ядер ^{29}Si от отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ представлена на рис. 5.2. Предполагается, что это изменение обусловлено изменением среднего числа атомов алюминия во второй координационной сфере кремния. Такое предположение согласуется с данными спектроскопии КР. Видно, что зависимость состоит из двух линейных участков в интервалах $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al}) = 1.0\text{--}0.5$ и $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al}) = 0.5\text{--}0.27$. Излом этой зависимости при $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al}) = 0.5$ авторы связали с тем, что в структуре стекол с высоким содержанием алюминия появляются связи $\text{Al}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Al}$.

Таким образом, структура алюмосиликатных стекол с отношением $\text{M}_2\text{O}(\text{MO})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ представляет собой полностью полимеризованную сетку из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . С повышением содержания Al_2O_3 в этих стеклах увеличивается количество атомов алюминия во второй координационной сфере кремния, что устанавливается методами спектроскопии КР и ЯМР. Из анализа низкочастотной области спектров КР может быть получена информация о среднем порядке структуры, т.е.

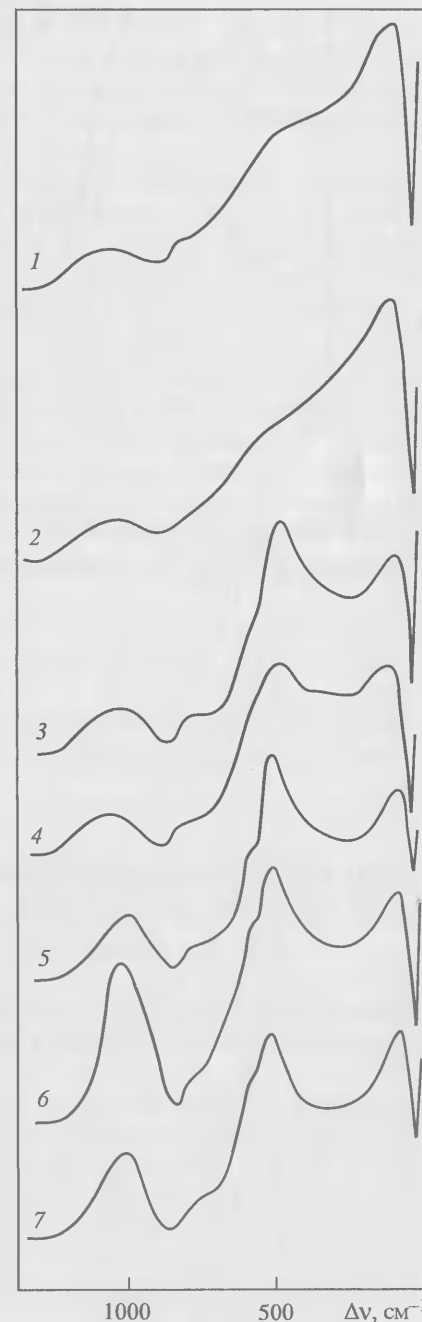
Рис. 5.3. Спектры КР стекол системы $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ с различным отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Sato et al., 1991]

Образцы: 1 – $\text{C}_4\text{A}_{49}\text{S}_{47}$, 2 – $\text{C}_6\text{A}_{46}\text{S}_{48}$, 3 – $\text{C}_{15}\text{A}_{35}\text{S}_{50}$, 4 – $\text{C}_{13}\text{A}_{29}\text{S}_{58}$, 5 – $\text{C}_{15}\text{A}_{19}\text{S}_{66}$, 6 – $\text{C}_{20}\text{A}_{21}\text{S}_{59}$, 7 – $\text{C}_{25}\text{A}_{25}\text{S}_{50}$; числа в обозначениях образцов означают мольные доли соответствующих оксидов; 1, 2 – нормальная и 3–7 – быстрая закалка стекол

о размере алюмосиликатных колец, составляющих сетку этих стекол.

Структура алюмосиликатных стекол с высоким содержанием алюминия ($\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$) изучена в меньшей степени. В таких стеклах дефицит катионов M^+ или M^{2+} , являющихся компенсаторами заряда ионов Al^{3+} , должен приводить к переходу части алюминия из четверной в более высокую координацию по кислороду. Спектры КР алюмосиликатных стекол системы $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ с различным отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 5.3. Видно, что спектры стекол с высоким содержанием алюминия ($\text{C}_6\text{A}_{46}\text{S}_{48}$ и $\text{C}_4\text{A}_{49}\text{S}_{47}$) деградируют, так что в области 0 до 1000 см^{-1} наблюдаются только широкие малоинформативные полосы. Авторы связали потерю разрешенности спектров с существованием набора координационно разупорядоченных полиэдров AlO_x .

Колебания группировок AlO_5 и AlO_6 лучше проявляются в ИК-спектрах алюмосиликатных стекол. На рис. 5.4 приведен ИК-спектр поглощения стекла $24\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 76\text{SiO}_2$, синте-



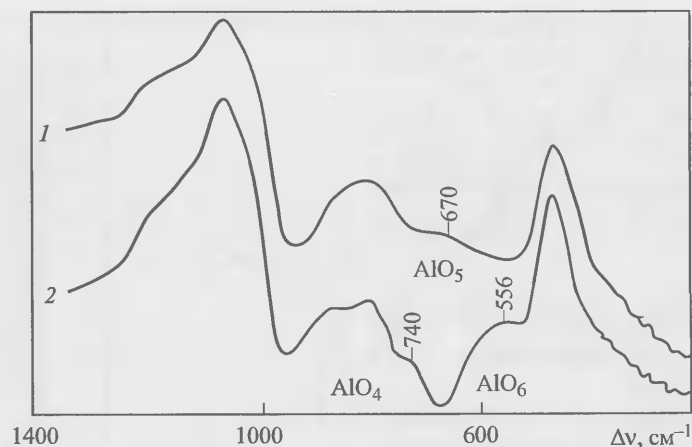


Рис. 5.4. ИК-Спектры стекла состава $24\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 76\text{SiO}_2$, полученного в условиях быстрой (1) и нормальной (2) закалки [Poe et al., 1992]

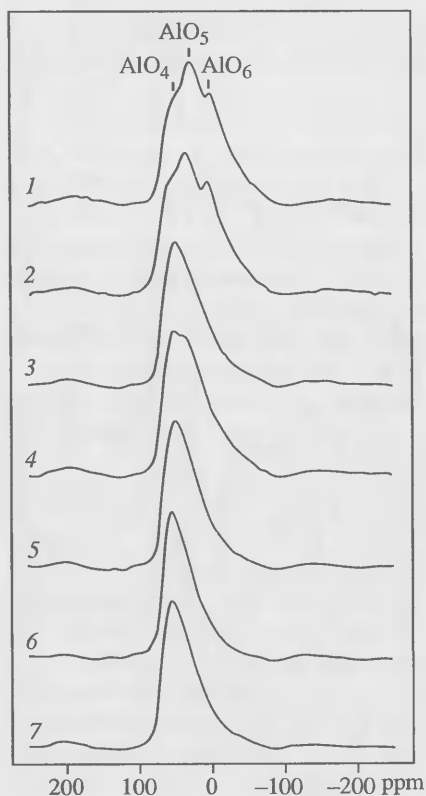


Рис. 5.5. Спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al в стеклах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [Sato et al., 1991]

Образцы 1–7 см. рис. 5.3

зированного в условиях быстрой и медленной закалки. Кроме полосы в области $740\text{--}880\text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями тетраэдров AlO_4 , наблюдаются дополнительные полосы с максимумами 670 и 556 см^{-1} , связанные с колебаниями группировок AlO_5 и AlO_6 соответственно.

Существование полиэдров AlO_x подтверждено данными спектроскопии ЯМР высокого разрешения [Sato et al., 1991]. Спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al в стеклах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представлены на рис. 5.5. Если в спектрах стекол с отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ наблюдается отдельный асимметричный пик с химическим сдвигом $\sim 50\text{ ppm}$, соответствующий тетраэдрическому алюминию, то в высокоалюминатных стеклах наблюдаются три пика, связанные с алюминием в четверной, пятерной и шестерной координации. На основе количественной оценки содержания алюминия в этих стеклах, авторы пришли к выводу, что существует еще некоторое количество атомов алюминия ($15\text{--}30\%$), находящихся в сильно искаженных полиэдрах AlO_x с сильным квадрупольным связыванием и не проявляющихся в спектрах ЯМР.

Таким образом, структура алюмосиликатных стекол с отношением $\text{M}_2\text{O}(\text{MO})/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ представляет собой высокополимеризованную сетку из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , в которой дополнительное разупорядочение обусловлено наличием в разной степени искаженных полиэдров AlO_x с координационным числом > 4 .

5.2. Экспериментальное исследование структуры алюмосиликатных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$

Большинство магматических расплавов и алюмосиликатных стекол, используемых в различных технологических процессах, имеют составы с $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$.

Структура наиболее сложных алюмосиликатных систем, в которых избыточное количество оксидов щелочных металлов приводит к появлению немостиковых атомов кислорода, и как следствие к существованию анионных группировок разной степени полимеризации, исследована в работах [Domine, Piriou, 1986; Mysen, 1990; Merzbacher et al., 1990].

Нами прослежено изменение структуры высокощелочных алюмосиликатных стекол в процессе последовательной деполимеризации алюмосиликатной сетки катионами-модификаторами. Такой подход оказался очень эффективным при изучении

строения силикатных стекол. С этой целью методами спектроскопии КР, ЯМР высокого разрешения, ИК-спектроскопии исследованы стекла трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ следующих составов (напомним, что все составы выражены в мол.%):

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)(17\text{NaAlO}_2 \cdot 83\text{SiO}_2)$ – серия NX,

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)(25\text{NaAlO}_2 \cdot 75\text{SiO}_2)$ – серия NA,

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)(33\text{NaAlO}_2 \cdot 67\text{SiO}_2)$ – серия NJ.

Конечные члены серий NA и NJ при $x = 0$ имеют составы, соответствующие составам альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и жадеита ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$). Содержание Na_2O по отношению к конечным членам серий было равно 25, 33 и 40%. Это количество оксида натрия является избыточным по сравнению со стеклами с отношением $M_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ и расходуется на деполимеризацию трехмерной алюмосиликатной сетки стекол. При дальнейшем изложении образцы стекол для удобства обозначены двумя цифрами, определяющими содержание избыточного Na_2O , и двумя буквами, соответствующими серии стекол. Например, название 33NA означает алюмосиликатное стекло с 33 мол.% избыточного Na_2O серии NA.

Стекла разных серий с одним и тем же значением x имеют одинаковую степень полимеризации, которая определяется средним числом немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдрический катион кремния или алюминия. Средняя степень полимеризации ($\text{НМК}/T$, где $T = \text{Si} + \text{Al}$) равна 0.67 при $x = 25$, 1.00 при $x = 33$ и 1.33 при $x = 40$. Стекла разных серий отличаются друг от друга содержанием алюминия. Отношение Si/Al равно 5 для стекол серии NX, 3 для стекол серии NA и 2 для стекол серии NJ. Такой выбор составов позволяет проследить систематическое изменение структуры алюмосиликатных стекол при ее деполимеризации при различных соотношениях алюминия и кремния.

5.2.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$

Параллельно поляризованные спектры КР стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ представлены на рис. 5.6 и 5.7 [Быков и др., 1996]. В спектрах КР стекол состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ доминирует интенсивная полоса в области 480–485 см^{-1} . Со стороны высоких частот на ней наблюдается

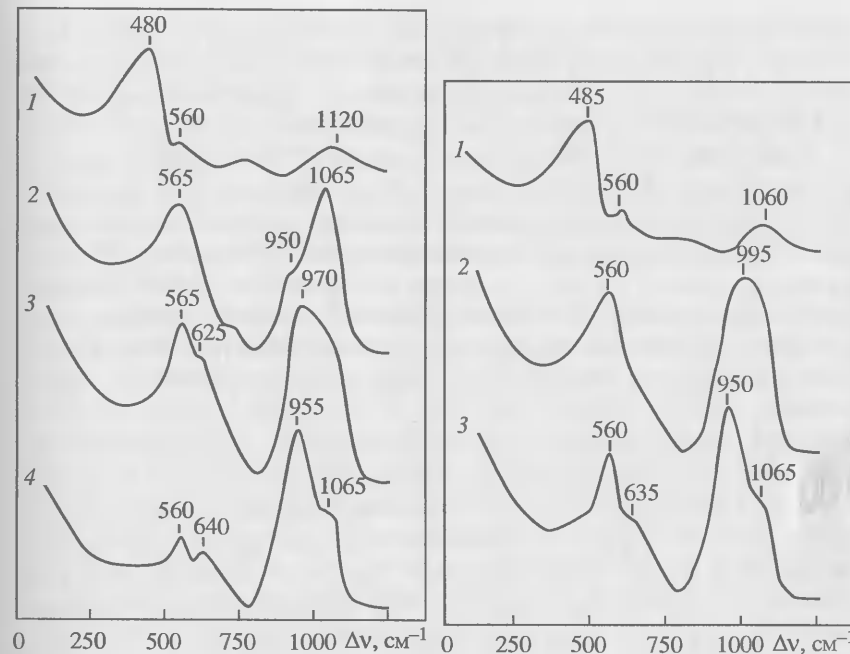


Рис. 5.6. Спектры КР стекол системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)(25\text{NaAlO}_2 \cdot 75\text{SiO}_2)$, где $x = 0$ (1), 25 (2), 33 (3), 40% (4)

Рис. 5.7. Спектры КР стекол системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)(33\text{NaAlO}_2 \cdot 67\text{SiO}_2)$, где $x = 0$ (1), 25 (2), 33% (3)

хорошо выраженное плечо с максимумом 560 см^{-1} . В высокочастотной области присутствует очень широкая слабая полоса, состоящая из нескольких компонент, максимум которой находится в области 1120 см^{-1} в спектре стекла состава альбита и в области 1060 см^{-1} в спектре стекла состава жадеита. В области средних частот присутствует слабая асимметричная полоса 800 см^{-1} .

При добавлении оксида натрия к расплавам альбита и жадеита в спектрах КР стекол происходят значительные изменения. Как и в спектрах стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [Быков и др., 1990], основные изменения касаются высокочастотной области, в которой появляются сильные поляризованные полосы с закономерно меняющейся с увеличением содержания Na_2O интенсивностью. Так, в спектре стекла 25NA появляется интенсивная полоса с максимумом 1065 см^{-1} . Со стороны высоких частот на ней наблюдается хорошо выраженное плечо (950 см^{-1}). С повышением содержания оксида натрия интенсивность полосы ~950 см^{-1} усиливается, и она становится доминирующей в стекле 40NA. В низкочастотной области спектров алюмосиликатных

стекол серии NA наблюдается интенсивная полоса с максимумом 560 см^{-1} . Кроме нее в спектре стекла 33NA появляется плечо (625 см^{-1}), которое становится хорошо выраженной полосой с максимумом 640 см^{-1} в спектре стекла 40NA.

Закономерности изменения спектров КР для стекол серии NJ в целом аналогичны. Высокочастотная область спектра стекла 25NJ представляет собой очень широкую полосу с максимумом 995 см^{-1} , состоящую из нескольких полос. В стекле 33NJ доминирует полоса 950 см^{-1} , и также наблюдается плечо в области 1065 см^{-1} . В низкочастотной области спектров стекол этой системы, так же как в спектрах стекол серии NA, доминирует полоса с максимумом 560 см^{-1} , а в стекле 33NJ появляется полоса 635 см^{-1} .

Структура алюмосиликатных стекол, состав которых соответствует стехиометрическому составу альбита и жадеита, представляет собой полностью полимеризованную трехмерную сетку, элементами которой являются шестичленные кольца из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . Основная полоса в спектрах КР этих стекол с максимумом в области $480\text{--}485\text{ см}^{-1}$ обусловлена симметричными валентными колебаниями мостиков Si-O-Al в этих кольцах [McKeown et al., 1984; Sharma et al., 1985]. В работе [McMillan et al., 1982] на основании изучения спектров КР систем $\text{SiO}_2\text{--CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{SiO}_2\text{--NaAlO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--KAlO}_2$, структура которых представляет трехмерную алюмосиликатную сетку, сделано предположение, что высокочастотную область спектров этих стекол можно рассматривать как суперпозицию полос, обусловленных колебаниями преимущественно связей Si-O мостиков Si-O-Al в алюмосиликатных структурных единицах $Q^4(\text{mAl})$. При добавлении оксида натрия к расплаву альбита и жадеита происходит деполимеризация каркасной алюмосиликатной структуры и так же, как и в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, появляются немостиковые атомы кислорода, которые могут составлять ближайшее окружение центральных катионов кремния и алюминия. Известно [McMillan, Piriou, 1983; McMillan et al., 1992], что в спектрах КР частоты колебаний связей немостиковый атом кислорода-кремний лежат в области $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, а связей немостиковый атом кислорода-алюминий – в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Поэтому появление интенсивных полос в первой и отсутствие полос во второй области при деполимеризации алюмосиликатной сетки стекол стехиометрического состава альбита и жадеита свидетельствуют о том, что ближайшее окружение атомов кремния составляют немостиковые атомы кислорода и в стеклах отсутствуют деполимеризованные алюминатные тетраэдрические группировки.

Можно предположить, что полосы в высокочастотной области спектров КР исследованных алюмосиликатных стекол, как и в случае бинарных силикатных стекол, обусловлены колебаниями концевых группировок в структурных единицах Q^n . Плохая разрешенность спектров в этой области по сравнению со спектрами КР силикатных стекол, очевидно, обусловлена тем, что в этой области проявляются также полосы колебаний связей Si-O-Al в высокополимеризованных алюмосиликатных группировках $Q^4(\text{mAl})$.

В низкочастотной области спектров КР алюмосиликатных стекол присутствуют полосы колебаний мостиковых связей T-O-T . В спектре стекла 40NA хорошо видны две отдельные полосы с максимумами ~ 560 и $\sim 640\text{ см}^{-1}$. Полоса 640 см^{-1} связана с симметричными валентными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si в деполимеризованных силикатных анионах. Известно [McMillan, 1984], что максимум этой полосы смещается в область более высоких частот с уменьшением степени полимеризации силикатных анионов. Это соответствует тому, что в спектре КР стекла 33NA наблюдается плечо (625 см^{-1}). Хорошо выраженное плечо (635 см^{-1}) видно также в спектре стекла 33NJ. В спектре 25NA полоса колебаний мостиков Si-O-Si накладывается на полосу с максимумом в области 565 см^{-1} , обусловленную колебаниями мостиков $\text{Al-O-Si}(\text{Al})$. Появление двух полос в низкочастотной области, обусловленных делокализованными колебаниями мостиковых связей, свидетельствует о том, что изученные алюмосиликатные стекла микронеоднородны в области среднего порядка, т.е. атомы алюминия не распределены в сетке стекла статистически.

Высокочастотная область спектров КР алюмосиликатных стекол представляет собой суперпозицию отдельных перекрывающихся линий. Для получения структурной информации проведено моделирование этой области. При моделировании были использованы результаты, полученные при разложении высокочастотной области спектров КР стекол бинарной системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ на отдельные линии. Предполагалось, что структура исследованных алюмосиликатных стекол образована тетраэдрами SiO_4 с различным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода (структурными единицами Q^n) и алюмосиликатными группировками $Q^4(\text{mAl})$ с различным соотношением атомов кремния и алюминия. В соответствии с этим для реализации данной модели было проведено разложение высокочастотных областей спектров КР всех стекол на характеристические линии, связанные со структурными группировками Q^n и $Q^4(\text{mAl})$. При разложении использовали линии гауссовской

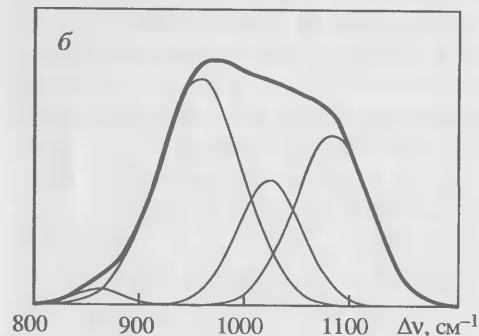
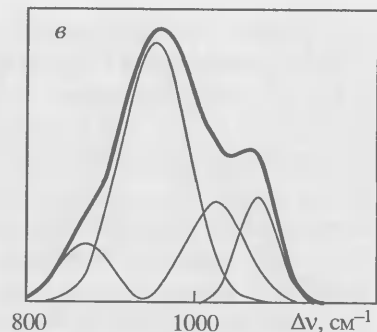
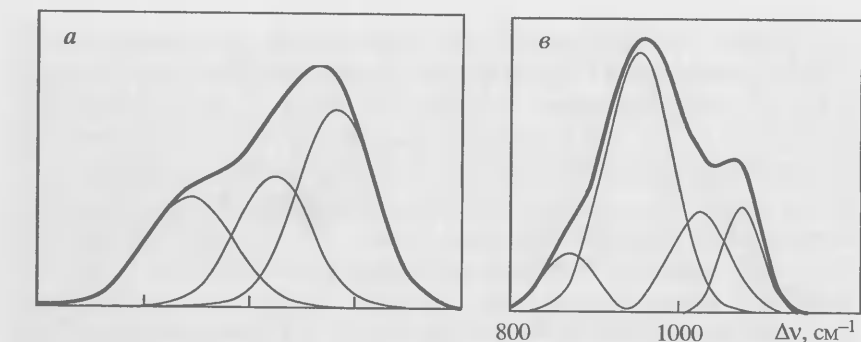


Рис. 5.8. Разложение высокочастотной области спектров КР стекол серии NA: 25NA (а), 33NA (б), 40NA (в)

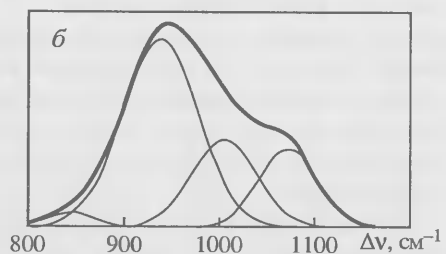
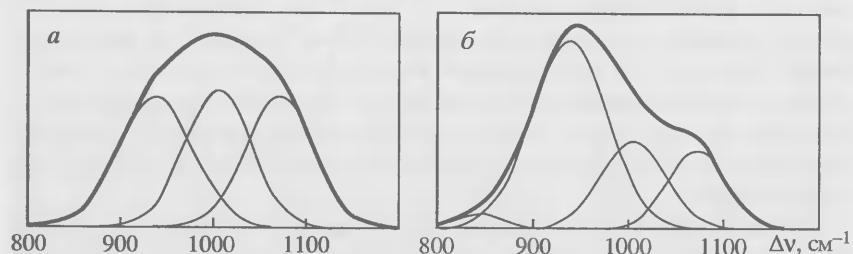


Рис. 5.9. Разложение высокочастотной области спектров КР стекол серии NJ: 25NJ (а), 33NJ (б)

формы. Известно, что моделирование спектров с плохо разрешенными и перекрывающимися составляющими не всегда однозначно, однако, используя результаты, полученные при разложении спектров стекол более простых систем ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{NaAlO}_2-\text{SiO}_2$), а также зависимости спектров от состава, можно моделировать основные особенности высокочастотной области спектров КР алюмосиликатных стекол.

Результат разложения высокочастотной области спектров КР на отдельные линии иллюстрируют рис. 5.8 и 5.9. Видно, что в стекле 25NA основная полоса расположена в области 1080 см^{-1} , т.е. основными структурными единицами являются тетраэдры

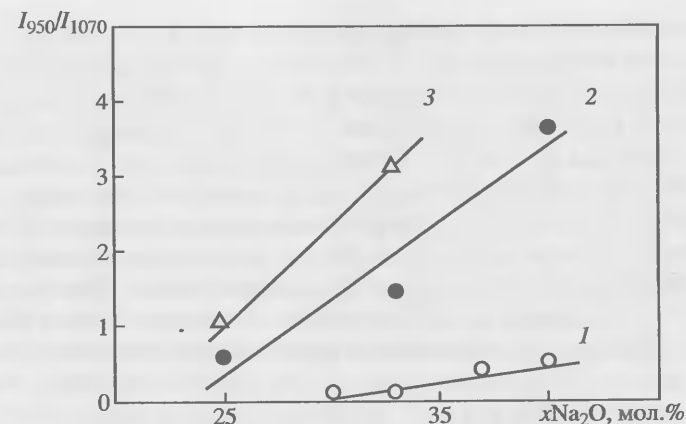


Рис. 5.10. Отношение интенсивностей полос 950 см^{-1} (Q^2) и 1080 см^{-1} (Q^3) в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (1), $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (2), $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (3)

SiO_4 с тремя мостиковыми атомами кислорода (Q^3). Кроме того, в этом стекле присутствуют структурные единицы Q^2 , которым соответствует полоса с максимумом 955 см^{-1} . Полоса с максимумом 1020 см^{-1} связана с колебаниями структурных группировок $Q^4(\text{mAl})$. С повышением содержания оксида натрия в стеклах происходит перераспределение интенсивностей полос, обусловленных колебаниями структурных единиц Q^2 и Q^3 . Относительная интенсивность полосы с максимумом в интервале $950-955\text{ см}^{-1}$ (Q^2) увеличивается, а полосы с максимумом 1080 см^{-1} (Q^3) — уменьшается, что говорит о деполимеризации структуры стекла с повышением концентрации Na_2O . Следует отметить, что деполимеризация структуры довольно значительна, о чем свидетельствует появление полосы $\sim 860\text{ см}^{-1}$, связанной с колебаниями ортосиликатных тетраэдров Q^0 . Вместе с тем в спектрах КР стекол сохраняется полоса с максимумом 1020 см^{-1} , обусловленная колебаниями структурных единиц $Q^4(\text{mAl})$ в высокополимеризованных алюмосиликатных группировках.

В высокочастотной области спектров КР алюмосиликатных стекол серии NJ, которые характеризуются более высоким отношением Al/Si , также наблюдаются полосы колебаний структурных единиц Q^3 и Q^2 . Относительная интенсивность полосы с максимумом 950 см^{-1} , обусловленной колебаниями Q^2 , увеличивается, а полосы $\sim 1080\text{ см}^{-1}$ (Q^3) — уменьшается с повышением содержания оксида натрия и деполимеризации структуры стекла. В спектрах наблюдается также полоса 1000 см^{-1} , обусловленная колебаниями структурных единиц $Q^4(\text{mAl})$.

Зависимости отношения интегральных интенсивностей линий с максимумами 950 и 1070 см^{-1} от содержания оксида-модификатора в стеклах серий NA и NJ представлены на рис. 5.10. Для сравнения на рисунке приведены данные для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Следует отметить, что в исследованных алюмосиликатных стеклах часть оксида натрия, равная содержанию Al_2O_3 , идет на формирование алюминатных тетраэдрических группировок $(\text{AlO}_4)\text{Na}$, и только избыточная часть Na_2O является модификатором структуры стекол. Полосы ~ 950 и $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями структурных единиц Q^2 и Q^3 соответственно, и отношение интегральных интенсивностей этих полос может быть использовано для характеристики степени полимеризации силикатных анионов в алюмосиликатных стеклах. Видно, что, во-первых, во всех системах степень полимеризации силикатных тетраэдров снижается с увеличением содержания оксида натрия; во-вторых, при одном и том же содержании Na_2O степень полимеризации силикатных тетраэдров снижается при переходе от бинарных силикатных стекол к стеклам серии NA и далее к стеклам серии NJ.

Кроме деполимеризованных силикатных анионов в исследованных стеклах существуют высокополимеризованные алюмосиликатные группировки. Результаты моделирования показали, что высокочастотная область спектров КР достаточно хорошо описывается одной полосой с максимумом в области 1000–1020 см^{-1} , соответствующей колебаниям структурных группировок $\text{Q}^4(\text{mAl})$. В работе [McMillan et al., 1982] установлено, что при увеличении содержания алюминия в стеклах системы $\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$, структура которых представляет собой полностью полимеризованную трехмерную сетку, происходит сдвиг полосы, соответствующей колебаниям группировок $\text{Q}^4(\text{mAl})$, в область более низких частот (в стекле стехиометрического состава нефелина – до $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$). На основании этого можно сделать вывод, что структура высокополимеризованной алюмосиликатной составляющей в стеклах с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ близка к структуре стекол состава нефелина. В случае выполнения принципа Ловенштейна [Loewenstein, 1954], согласно которому структура алюмосиликатов строится так, чтобы избежать образования связей $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, распределение атомов алюминия в областях с полностью полимеризованной структурой будет статистическим, а группировки $\text{Q}^4(4\text{Al})$ станут основными структурными алюмосиликатными единицами в исследованных стеклах.

Таким образом, исследование алюмосиликатных стекол с отношением $\text{NaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ методом спектроскопии КР показало,

что при взаимодействии оксида натрия с расплавами альбита и жадеита имеет место селективная модификация полностью полимеризованной алюмосиликатной сетки. При этом происходит деполимеризация силикатных анионных группировок, но в то же время в структуре сохраняются высокополимеризованные алюмосиликатные группировки, в которых отношение Al/Si выше, чем среднее отношение Al/Si в стеклах. В этом проявляется определенная локальная микронеоднородность алюмосиликатных стекол с повышенным содержанием оксидов щелочных металлов. Их структура состоит из двух компонент, отличающихся степенью полимеризации и содержанием алюминия.

5.2.2. ИК-Спектроскопия стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$

Алюмосиликатные стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с отношением $\text{NaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ также исследованы методом ИК-спектроскопии [Быков и др., 1997]. Были изучены стекла серии NA состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($x = 25, 33, 40\%$) с постоянным отношением Si/Al и различным содержанием катионов-модификаторов, определяющим среднюю степень полимеризации стекол. Кроме этого изучены стекла системы $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{NaAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$ ($x = 2, 3, 5$) с одинаковой средней степенью полимеризации ($\text{HMK}/\text{T} = 0.67$) и разным соотношением атомов кремния и алюминия.

В ИК-спектрах алюмосиликатных стекол, как и в спектрах силикатных стекол, наблюдаются две полосы с максимумами в областях 970–1050 и 820–925 см^{-1} (рис. 5.11). Первая полоса обусловлена антисимметричными валентными колебаниями мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$, а вторая – валентными колебаниями немостиковых связей $\text{Si}-\text{O}^-$. Кроме этих двух полос есть полоса с максимумом в диапазоне 675–790 см^{-1} , связанная с колебаниями тетраэдров AlO_4 , которые накладываются на симметричные валентные колебания связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$, и полоса в области 460–475 см^{-1} , обусловленная деформационными колебаниями сложных анионов [Taylor, 1990; Poe et al., 1992]. Полосы, соответствующие колебаниям группировок AlO_5 и AlO_6 , которые согласно [McMillan, 1992] должны находиться в области 550–670 см^{-1} , в спектрах изученных алюмосиликатных стекол отсутствуют.

Полоса в интервале 970–1050 см^{-1} обусловлена колебаниями мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$. Известно [Власов и др., 1970], что ее частота снижается при уменьшении степени полимеризации

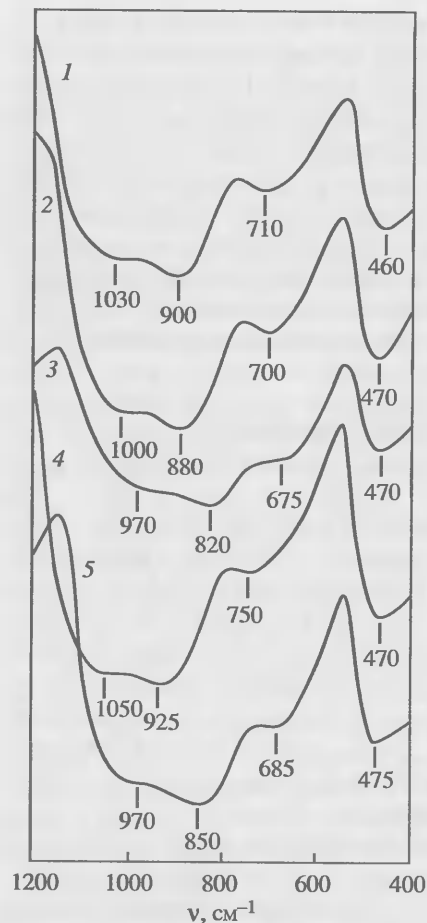


Рис. 5.11. ИК-Спектры алюмосиликатных стекол системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, где $x = 25$ (1), 33 (2), 40% (3), и $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{NaAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$, где $x = 5$ (4), 2 (5)

силикатных стекол. В работе [Быков и др., 1987а] показано, что в спектрах разбавленных растворов стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в расплавленном хлориде натрия эта полоса разрешается на несколько полос, соответствующих колебаниям мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в силикатных анионах с каркасной, листовой и цепочечной структурой. Частота колебаний этих связей меняется с уменьшением степени полимеризации анионов: при переходе от каркасных к листовым и цепочечным анионам она смещается в область более низких частот.

Изменение частоты антисимметричных колебаний мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ и немостиковых связей $\text{Si}-\text{O}^-$ в стеклах серии NA в зависимости

от содержания Na_2O иллюстрирует рис. 5.12. Видно, что с ростом содержания оксида натрия частоты колебаний обоих типов снижаются. Это свидетельствует о деполимеризации структуры алюмосиликатных стекол при увеличении в них концентрации Na_2O . Изменение частот антисимметричных колебаний мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ и немостиковых связей $\text{Si}-\text{O}^-$ в стеклах системы $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{NaAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$ с одинаковой средней степенью полимеризации $\text{HMK}/\text{T} = 0.67$ в зависимости от отношения Si/Al можно проследить по данным, представленным на рис. 5.13. С увеличением содержания алюминия в стеклах происходит снижение частот колебаний как мостиковых, так и немостиковых связей. Эти изменения аналогичны соответствующим изменениям, происходящим при добавлении в алюмосиликатные стекла оксида-модификатора (см. рис. 5.12). Следовательно,

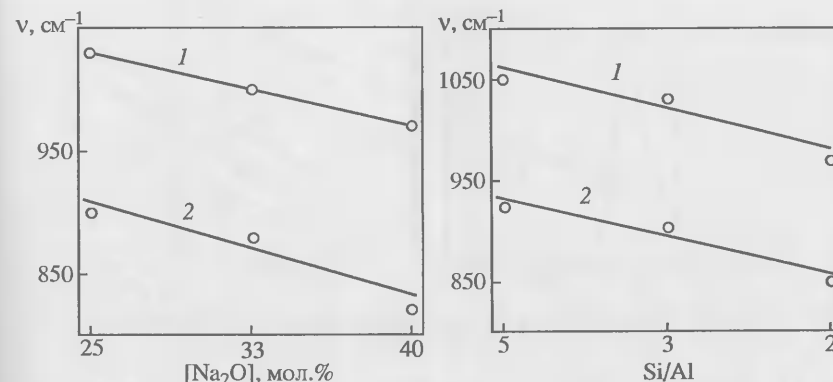


Рис. 5.12. Частоты антисимметричных колебаний мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ (1) и немостиковых связей $\text{Si}-\text{O}^-$ (2) в стеклах системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($x = 25, 33, 40\%$) в зависимости от содержания Na_2O

Рис. 5.13. Частоты антисимметричных колебаний мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ (1) и немостиковых связей $\text{Si}-\text{O}^-$ (2) в стеклах системы $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{NaAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$ ($x = 5, 3, 2$) в зависимости от отношения Si/Al

увеличение содержания алюминия приводит к деполимеризации силикатных анионов в стеклах. Такие результаты согласуются с выводом о селективной деполимеризации структуры алюмосиликатных стекол, сделанным на основе исследования этих стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

5.2.3. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$

При детальном изучении структуры алюмосиликатных стекол с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ использован метод ЯМР высокого разрешения с вращением образца под магическим углом, который позволяет получить информацию о ближайшем окружении атомов кремния и алюминия в сетке стекла. Были изучены алюмосиликатные стекла серий NX (отношение $\text{Si}/\text{Al} = 5$), NA ($\text{Si}/\text{Al} = 3$) и NJ ($\text{Si}/\text{Al} = 2$). В стеклах каждой серии меняли содержание катионов-модификаторов, что приводило к деполимеризации сетки стекла.

В спектрах ЯМР ^{27}Al всех изученных алюмосиликатных стекол присутствует одна линия с химическим сдвигом в области 55–60 ppm. В качестве примера на рис. 5.14 приведен спектр ЯМР ^{27}Al стекла 25NJ. В соответствии с данными работы [Sato et al., 1991] линия ЯМР с максимумом в этой области связана с ато-

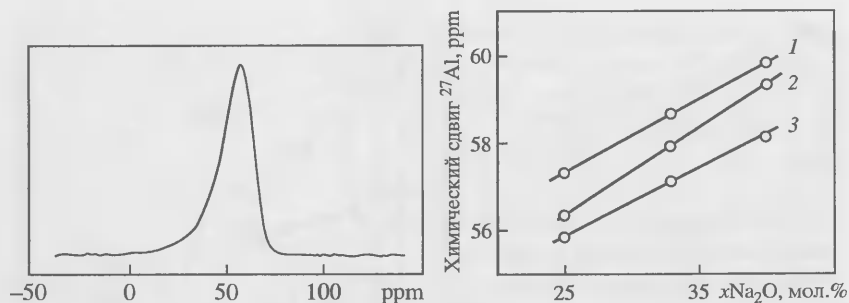


Рис. 5.14. Спектр ЯМР ^{27}Al стекла 25NX с вращением образца под магическим углом

Рис. 5.15. Изменение химического сдвига ядер ^{27}Al в зависимости от содержания оксида-модификатора в стеклах серии NX (1), NA (2), NJ (3)

мами алюминия, находящимися в тетраэдрической координации. В этой работе показано также, что атомам алюминия в пятерной и шестерной координациях в спектрах ЯМР алюмосиликатных стекол отвечают линии с максимумами ~ 0 и ~ 35 ppm соответственно, поэтому отсутствие линий в этих областях спектра свидетельствует о том, что атомы алюминия в изученных стеклах находятся только в тетраэдрах AlO_4 .

Положение резонансной линии ^{27}Al в спектрах ЯМР зависит от состава стекол (табл. 5.2). Изменение химического сдвига в зависимости от содержания избыточного Na_2O в стеклах иллюстрирует рис. 5.15. Видно, что в стеклах всех серий, каждое из которых характеризуется постоянным отношением Si/Al , степень экранирования ядер ^{27}Al уменьшается и следовательно химический сдвиг с повышением содержания Na_2O становится более положительным. В алюмосиликатных стеклах с разным соотношением Si/Al , при одном и том же содержании Na_2O (НМК/Т = const), химический сдвиг также становится более положительным с увеличением этого отношения. Такая закономерность согласуется с изменением химического сдвига ^{27}Al в зависимости от отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ в алюмосиликатных стеклах с отношением $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, структура которых представляет собой полностью полимеризованную сетку (рис. 5.16).

Аналогичные изменения химического сдвига ^{27}Al имеют место и в кристаллических алюмосиликатах с каркасной и слоистой структурой [Kirkpatrick et al., 1985; Kinsey et al., 1985; Oestrike et al., 1987]. Зависимость химического сдвига ^{27}Al от отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ в кристаллических и стеклообразных алюмосиликатах с каркасной структурой и кристаллических

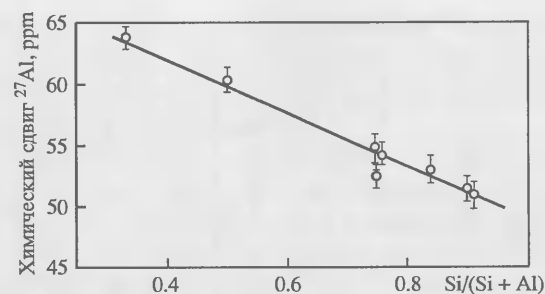


Рис. 5.16. Изменение химического сдвига ^{27}Al в алюмосиликатных стеклах с $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ в зависимости от отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ [Oestrike et al., 1987]

алюмосиликатах со слоистой структурой представлена на рис. 5.17. С учетом этой зависимости авторы работы [Oestrike et al., 1987] сделали вывод, что в кристаллических алюмосиликатах химический сдвиг ^{27}Al для атомов алюминия, находящихся в позициях Q^4 , лежит в диапазоне 50–65 ppm, тогда как атомы алюминия, находящиеся в позициях Q^3 , имеют химический сдвиг на ~ 15 ppm больше. Химический сдвиг ^{27}Al в алюмосиликатных стеклах с отношением $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ зависит от отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ и не превышает 62 ppm. Положение линии ЯМР ^{27}Al зависит от силы внешнего магнитного поля, однако, его влияние не очень велико, так что величина химического сдвига ^{27}Al при изменении напряженности внешнего магнитного поля от 8.45 до 11.7 Тл в алюмосиликатных стеклах с полностью полимеризованной структурой лежит в пределах от 50 до 62 ppm (рис. 5.18).

Таблица 5.2

Химический сдвиг (δ) ядер ^{29}Si и ^{27}Al в спектрах ЯМР алюмосиликатных стекол					
Стекло	$x\text{Na}_2\text{O}$, мол. %	$\frac{\text{Si}}{\text{Si} + \text{Al}}$	$\frac{\text{НМК}}{\text{Т}}$	$\delta^{29}\text{Si}$, ppm	$\delta^{27}\text{Al}$, ppm
25NX	25	0.83	0.67	-87.2	55.8
33NX	33	0.83	1.00	-82.5	57.1
40NX	40	0.83	1.33	-76.9	58.1
25NA	25	0.75	0.67	-84.2	56.3
33NA	33	0.75	1.00	-79.0	57.9
40NA	40	0.75	1.33	-73.4	59.3
25NJ	25	0.67	0.67	-80.3	57.3
33NJ	33	0.67	1.00	-76.2	58.7

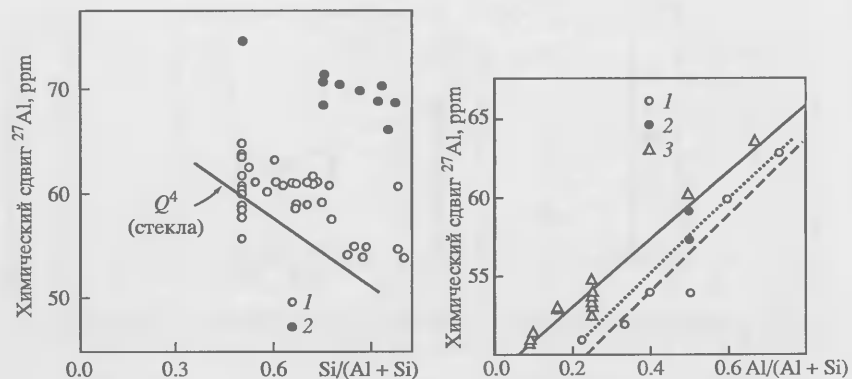


Рис. 5.17. Химический сдвиг ^{27}Al в кристаллических и стеклообразных каркасных алюмосиликатах (1) и кристаллических алюмосиликатах со слоистой структурой (2) [Oestrike et al., 1987]

Рис. 5.18. Зависимость химического сдвига ^{27}Al в алюмосиликатных стеклах с $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ от отношения $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$ при напряженности внешнего магнитного поля 8.45 (1), 9.4 (2) и 11.7 Тл (3) [Merzbacher et al., 1990]

В спектрах ЯМР изученных нами алюмосиликатных стекол химический сдвиг ^{27}Al лежит в интервале 55–60 ppm. На основании этого можно сделать вывод, что атомы алюминия занимают структурные позиции Q^4 и находятся в областях, структура которых представляет полностью полимеризованную трехмерную сетку. Как было показано выше химический сдвиг ^{27}Al увеличивается с уменьшением отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ в алюмосиликатных стеклах с каркасной структурой. В связи с этим увеличение химического сдвига ^{27}Al в стеклах разных серий при одном и том же содержании избыточного количества Na_2O ($\text{HMK}/\text{T} = \text{const}$) (см. рис 5.15) в последовательности $\text{NX} \rightarrow \text{NA} \rightarrow \text{NJ}$ связано с уменьшением отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ в микрообластях стекол с полностью полимеризованной структурой. Кроме того, увеличение химического сдвига ^{27}Al в стеклах каждой серии в процессе деполимеризации также свидетельствует об уменьшении отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ или изменении концентрации алюминия в микрообластях стекол с полностью полимеризованной структурой при увеличении количества избыточного оксида натрия.

Таким образом, данные, полученные методом ЯМР на ядрах ^{27}Al , подтверждают вывод о селективной деполимеризации алюмосиликатной сетки, сделанный на основе исследования структуры этих стекол методами колебательной спектроскопии. Селективная деполимеризация осуществляется путем разрыва связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с образованием немостиковых атомов кислорода

в силикатных анионных группировках, причем в структуре стекол сохраняются высокополимеризованные алюмосиликатные группировки, концентрация атомов алюминия в которых систематически увеличивается.

Спектры ЯМР ^{29}Si с вращением образцов исследованных алюмосиликатных стекол под магическим углом представлены на рис. 5.19–5.21. В спектрах всех стекол наблюдается широкая сложная линия, состоящая, очевидно, из нескольких компонент, обусловленных атомами кремния в различных структурных позициях. Видно, что с увеличением содержания Na_2O в стеклах каждой серии (при постоянном отношении $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$) происходит смещение максимума этой линии в область менее отрицательных значений химического сдвига ^{29}Si . В соответствии с данными, приведенными в табл. 5.2, химический сдвиг систематически изменяется в зависимости от состава стекол. Изменение химического сдвига ^{29}Si в зависимости от содержания катиономодификаторов в каждой серии стекол иллюстрирует рис. 5.22. Видно, что в стеклах каждой серии наблюдается уменьшение степени экранирования ядер ^{29}Si и химический сдвиг становится менее отрицательным с увеличением содержания Na_2O . Кроме того в стеклах разных серий с одинаковым количеством избыточного Na_2O ($\text{HMK}/\text{T} = \text{const}$) химический сдвиг ^{29}Si становится менее отрицательным при увеличении содержания алюминия. Такие изменения согласуются с вариациями химического сдвига ^{29}Si в стеклах системы анортит–диопсид–форстерит и $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ –диопсид [Oestrike, Kirkpatrick, 1988].

Выше было показано, что структуру алюмосиликатных стекол с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ можно представить двумя составляющими, отличающимися по степени полимеризации и содержанию алюминия: одна включает относительно деполимеризованные силикатные анионы, а другая – высокополимеризованные алюмосиликатные группировки. Поскольку в спектрах ЯМР ^{29}Si проявляются особенности ближайшего окружения (первая и вторая координационные сферы) атомов кремния в сетке стекла, то изменения в спектрах в зависимости от состава связаны с изменениями локальной структуры, которая в общем случае может быть описана с использованием структурных единиц $Q^4(m\text{Al})$, Q^3 , Q^2 , Q^1 и Q^0 .

Для получения количественной информации о локальной структуре алюмосиликатных стекол необходимо выделить вклады от структурных единиц разного типа в общую линию ЯМР ^{29}Si . Линии от ядер кремния, находящихся в разных структурных позициях, плохо разрешаются в спектрах, и разложение общей линии на суперпозицию отдельных составляющих –

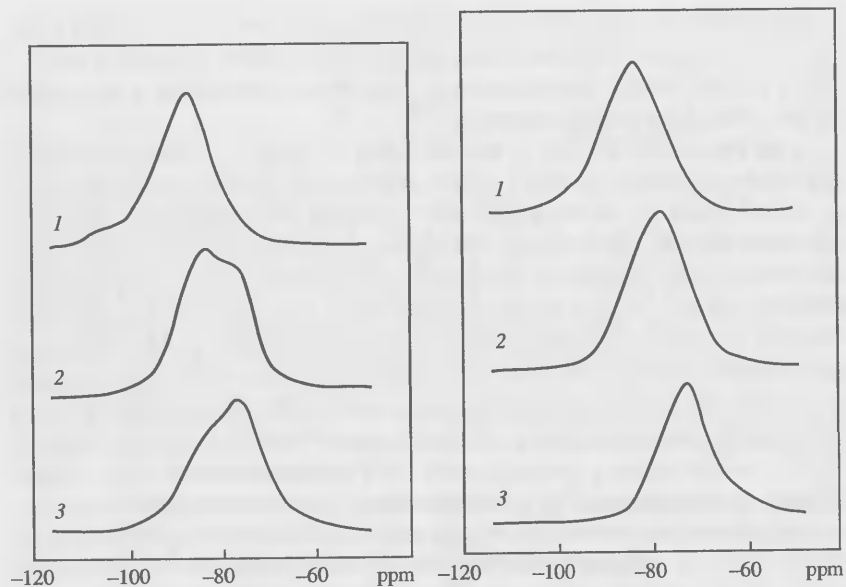


Рис. 5.19. Спектры ЯМР ^{29}Si с вращением под магическим углом алюмосиликатных стекол серии NX: 25NX (1), 33NX (2) и 40NX (3)

Рис. 5.20. Спектры ЯМР ^{29}Si с вращением под магическим углом алюмосиликатных стекол серии NA: 25NA (1), 33NA (2) и 40NA (3)

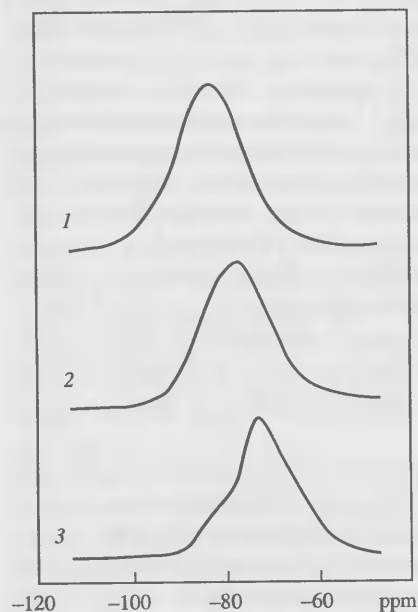


Рис. 5.21. Спектры ЯМР ^{29}Si с вращением под магическим углом алюмосиликатных стекол серии NJ: 25NJ (1), 33NJ (2) и 30NJ (3)

Рис. 5.22. Изменение химического сдвига ядер ^{29}Si в зависимости от содержания оксида-модификатора в стеклах серии NX (1), NA (2), NJ (3)

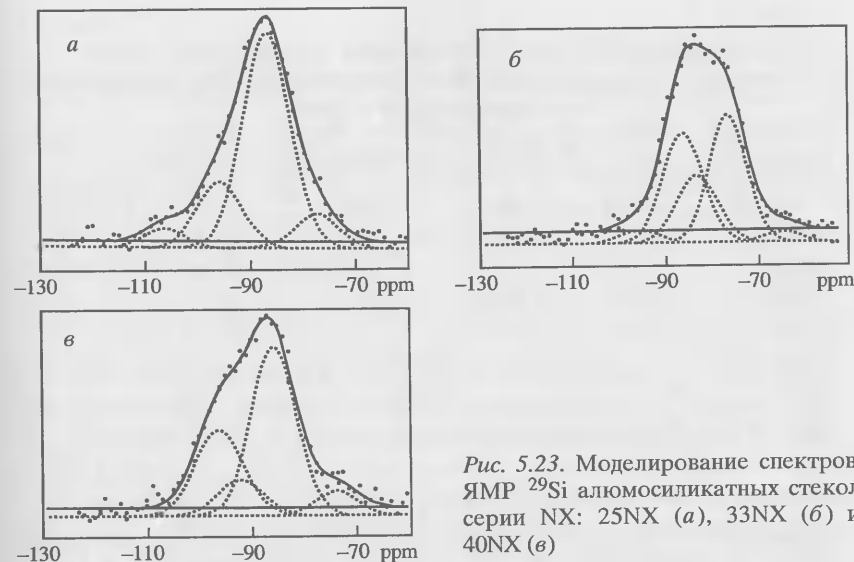
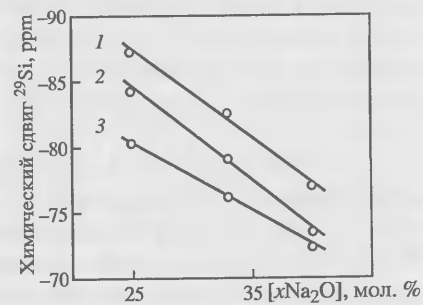


Рис. 5.23. Моделирование спектров ЯМР ^{29}Si алюмосиликатных стекол серии NX: 25NX (а), 33NX (б) и 40NX (в)

неоднозначная процедура. Поэтому при моделировании спектров ЯМР были введены ограничения на число линий, их положение и ширину на основе данных о параметрах линий ЯМР структурных единиц Q^n и $Q^4(mAl)$, полученных при исследовании бинарных силикатных стекол и каркасных алюмосиликатных стекол [Maekawa et al., 1991; Oestrike et al., 1987]. Пример моделирования спектров ЯМР ^{29}Si алюмосиликатных стекол серии NX представлен на рис. 5.23. Как и при моделировании спектров ЯМР стекол более простого состава, были использованы линии гауссовской формы. Результаты, полученные при разложении спектров ЯМР ^{29}Si изученных алюмосиликатных стекол представлены в табл. 5.3. Они согласуются с закономерностями изменения локальной структуры этих стекол, установленными при исследовании методами спектроскопии КР и ИК-спектроскопии. С увеличением концентрации оксида-модификатора происходит деполимеризация силикатной составляющей структуры и как следствие – смена типа структурных единиц Q^n в направлении $Q^4 \rightarrow Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$. Степень деполимеризации определяется общим отношением $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ и различна в стеклах разных серий.

Среднее значение отношения числа немостиковых атомов кислорода (НМК/Т), приходящихся на один тетраэдрический катион $(\text{Si} + \text{Al})$ в алюмосиликатных стеклах, может быть определено с использованием вычисленных концентраций струк-

Таблица 5.3

Химические сдвиги (δ , ppm), ширины линий (Δ , ppm), относительные интенсивности характеристических полос структурных единиц Q^n (I , %) в алюмосиликатных стеклах

Образец	Q^4 (2Al)			Q^4 (3Al)		
	$-\delta$	Δ	I	$-\delta$	Δ	I
25NX	106.6	8.3	4	95.6	10.3	20
33NX	—	—	—	95.6	9.8	3
40NX	—	—	—	—	—	—
25NA	—	—	—	94.9	11.3	11
33NA	—	—	—	—	—	—
40NA	—	—	—	—	—	—
25NJ	—	—	—	93.1	8.7	3
33NJ	—	—	—	—	—	—

Образец	Q^4 (4Al)			Q^3		
	$-\delta$	Δ	I	$-\delta$	Δ	I
25NX	—	—	—	86.6	10.0	52
33NX	83.6	10.4	15	86.2	10.2	29
40NX	82.4	10.1	10	86.3	10.7	24
25NA	83.4	10.9	17	86.5	9.4	27
33NA	82.6	10.6	22	86.5	9.7	9
40NA	80.5	10.2	9	—	—	—
25NJ	82.9	11.2	31	86.7	9.8	2
33NJ	81.8	10.4	20	—	—	—

Образец	Q^2			Q^1		
	$-\delta$	Δ	I	$-\delta$	Δ	I
25NX	77.1	9.2	7	—	—	—
33NX	76.7	9.6	33	64.7	9.2	3
40NX	75.9	9.9	44	64.4	8.8	6
25NA	78.5	10.7	20	—	—	—
33NA	76.5	10.8	41	64.3	10.3	4
40NA	74.0	10.7	58	64.7	9.9	7
25NJ	77.3	10.6	27	64.7	10.4	4
33NJ	74.9	10.4	42	64.6	9.6	5

турных единиц Q^n (mAl), где $n = 0 \div 4$, $m = 2 \div 4$ по уравнению

$$\frac{HMK}{T} = \sum (4-n) C_{Q^n}, \quad (5.1)$$

где C_{Q^n} – нормированная концентрация структурных единиц Q^n .

Результаты расчетов по этому уравнению приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Средние значения HMK/T и $Si/(Si+Al)$ в полностью полимеризованных микрообластях алюмосиликатных стекол, вычисленные из спектров ЯМР

Образец	$\frac{HMK}{T}$	$Si/(Si+Al)$ (Q^4 -позиции)	Образец	$\frac{HMK}{T}$	$Si/(Si+Al)$ (Q^4 -позиции)
25NX	0.66	0.58	33NA	1.03	0.47
33NX	1.04	0.51	40NA	1.37	0.26
40NX	1.30	0.37	25NJ	0.68	0.51
25NA	0.67	0.53	33NJ	0.99	0.38

Соответствие значений HMK/T , вычисленных и заданных составом стекол, свидетельствует о корректности моделирования спектров ЯМР и определения концентраций структурных единиц Q^n (mAl).

О распределении структурных группировок $Q^4(mAl)$ в изученных алюмосиликатных стеклах можно судить по данным табл. 5.3. Распределение зависит от состава стекол: с увеличением содержания избыточного количества Na_2O в стеклах каждой серии (при постоянном отношении $Si/(Si+Al)$) наблюдается последовательный переход к структурным единицам $Q^4(4Al)$ в направлении $Q^4(2Al) \rightarrow Q^4(3Al) \rightarrow Q^4(4Al)$. Такой же переход происходит и с уменьшением отношения $Si/(Si+Al)$ в стеклах разных серий (с $HMK/T = const$). Следует отметить, что доминирующими алюмосиликатными структурными группировками во всех стеклах (за исключением 25NX с наименьшим содержанием оксидов натрия и алюминия) являются единицы $Q^4(4Al)$.

Среднее отношение $Si/(Si+Al)$ в микрообластях стекол с полностью полимеризованной структурой может быть найдено по уравнению

$$\frac{Si}{Si+Al} = \sum \frac{C_{Q^4(mAl)}}{C_{Q^4(mAl)} + C_{Al}}, \quad (5.2)$$

где $C_{Q^4(mAl)}$ – нормированные концентрации структурных группировок $Q^4(mAl)$, C_{Al} – нормированные концентрации тетраэдров AlO_4 . Вычисленные значения отношения $Si/(Si+Al)$ для изученных алюмосиликатных стекол представлены в табл. 5.4. Изменение химического сдвига ^{27}Al в зависимости от отношения $Si/(Si+Al)$ в высокополимеризованной составляющей структуры алюмосиликатных стекол иллюстрирует рис. 5.24. Видно, что ядра ^{27}Al становятся менее экранированными с увеличением содержания алюминия в стеклах. Эта зависимость, как и анало-

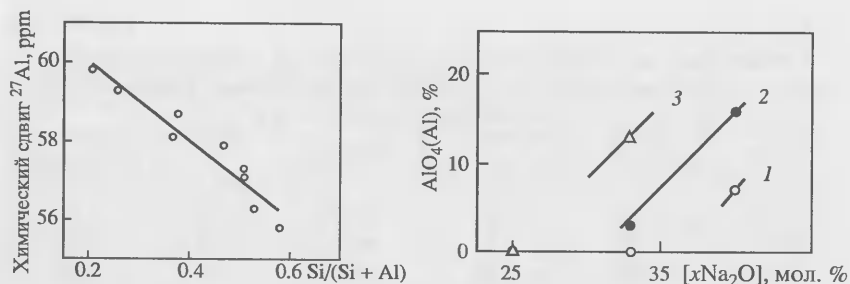


Рис. 5.24. Химический сдвиг ядер ^{27}Al в зависимости от отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ в высокополимеризованных микрообластях алюмосиликатных стекол

Рис. 5.25. Зависимость числа тетраэдров AlO_4 , соединенных друг с другом (числа связей $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$), от состава стекол серии NX (1), NA (2), NJ (3)

Доля нормированных тетраэдров AlO_4 равна 17 (серия NX), 25 (серия NA), 33% (серия NJ)

гичная зависимость для алюмосиликатных стекол с отношением $\text{M}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ (см. рис. 5.16), имеющих трехмерную каркасную структуру, линейна.

Если предположить статистическое распределение алюминия в стекле, то среднее отношение $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ для алюмосиликатной сетки, состоящей из структурных единиц $\text{Q}^4(4\text{Al})$, равно 0.5. Это соответствует случаю, когда каждый из тетраэдров SiO_4 связан с четырьмя тетраэдрами AlO_4 и наоборот. Предпочтительность образования указанных структурных единиц отражена в принципе Ловенштейна [Loewenstein, 1954], согласно которому структура алюмосиликатов строится таким образом, чтобы избежать соединения алюминатных тетраэдров друг с другом. Структура, состоящая из группировок $\text{Q}^4(4\text{Al})$, образуется в алюмосиликатной высокополимеризованной составляющей стекол, содержащих ~25 и ~33% катионов-модификаторов в стеклах серии NX и NJ соответственно (см. табл. 5.3). В стеклах серии NA подобная структура образуется при промежуточных концентрациях Na_2O . Вместе с тем следует отметить, что в алюмосиликатных стеклах каждой из этих серий при более высоких концентрациях оксида натрия отношение $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ меньше 0.5. Так, в стеклах с содержанием избыточного оксида натрия 40% оно составляет: 0.37 – в стеклах серии NX, 0.26 – в стеклах серии NA. Это значит, что в этих стеклах кроме структурных единиц $\text{Q}^4(4\text{Al})$ присутствуют тетраэдры AlO_4 , связанные друг с другом мостиковыми связями, причем количество таких алюминатных тетраэдров при одинаковом содержании избыточного количества оксида натрия увеличивается в последовательности $\text{NX} \rightarrow \text{NA} \rightarrow \text{NJ}$. Зависимости вычисленных количеств тетраэдров AlO_4 от состава стекол представлены на рис. 5.25.

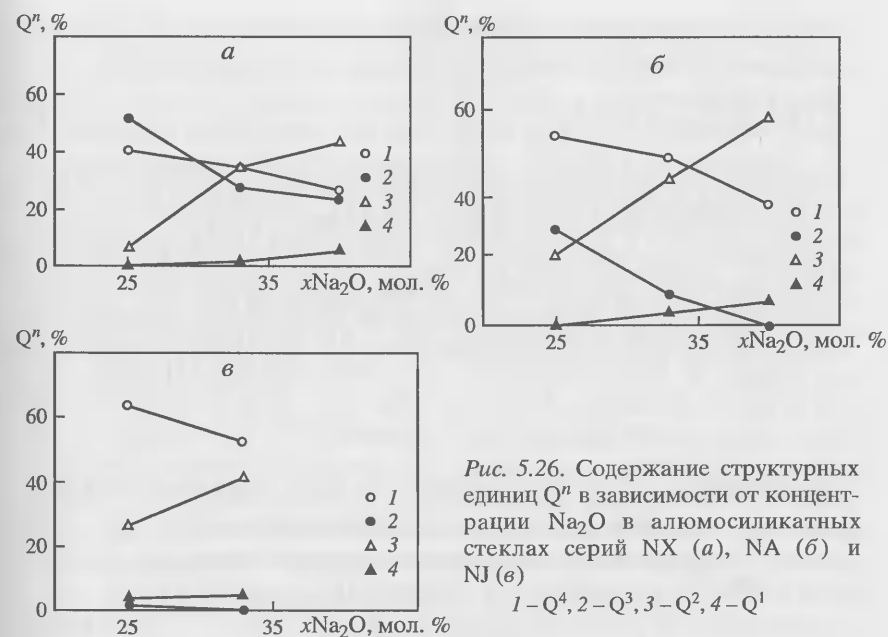


Рис. 5.26. Содержание структурных единиц Q^n в зависимости от концентрации Na_2O в алюмосиликатных стеклах серий NX (а), NA (б) и NJ (в)

1 – Q^4 , 2 – Q^3 , 3 – Q^2 , 4 – Q^1

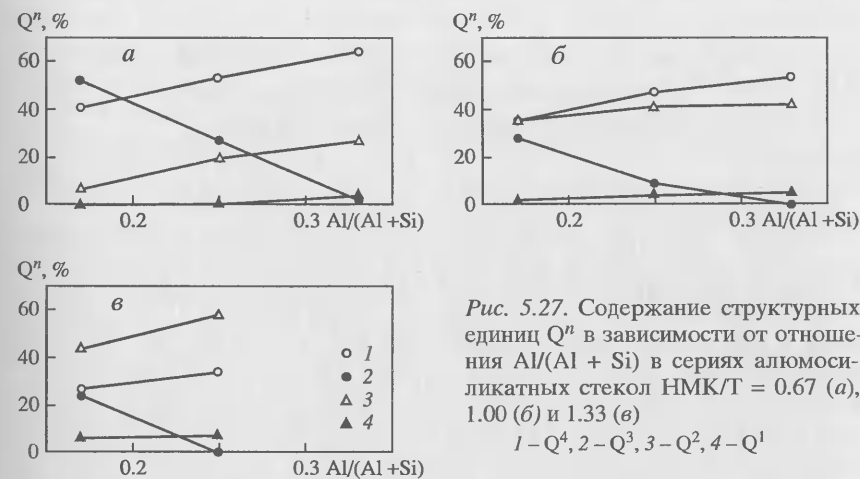
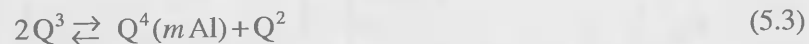


Рис. 5.27. Содержание структурных единиц Q^n в зависимости от отношения $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$ в сериях алюмосиликатных стекол $\text{HMK}/\text{T} = 0.67$ (а), 1.00 (б) и 1.33 (в)

1 – Q^4 , 2 – Q^3 , 3 – Q^2 , 4 – Q^1

Зависимости концентраций структурных единиц Q^n от содержания избыточного Na_2O в исследованных алюмосиликатных стеклах представлены на рис. 5.26. Видно, что в стеклах всех серий, так же как и в бинарных силикатных стеклах, происходит деполимеризация структуры с увеличением содержания Na_2O : содержание структурных единиц Q^4 и Q^3 уменьшается, а структурных единиц Q^2 и Q^1 – увеличивается. Основными структур-

ными группировками в изученных стеклах являются Q^4 , Q^3 и Q^2 , равновесие между которыми



с увеличением содержания алюминия смещается в сторону образования структурных единиц $Q^4(mAl)$ и Q^2 . Распределение структурных единиц Q^n в алюмосиликатных стеклах с постоянной степенью полимеризации ($HMK/T = \text{const}$) в зависимости от общего отношения $Al/(Si + Al)$ представлено на рис. 5.27. Видно, что с увеличением отношения $Al/(Si + Al)$ содержание структурных единиц Q^4 и Q^2 возрастает, Q^3 – уменьшается. Отметим, что структурные единицы Q^3 отсутствуют в стеклах серии NJ с избыточным содержанием Na_2O , равном 33%. Результат неожиданный, поскольку в стеклах данного состава среднее отношение $HMK/T = 1$, и это так называемые Q^3 -стекла (название обусловлено тем, что для бинарных силикатных систем и систем с низким содержанием алюминия в структуре стекол с отношением $HMK/T = 1$ доминируют структурные единицы Q^3).

Полученные результаты подтверждены данными термохимических исследований алюмосиликатных стекол и расплавов [Navrotsky et al., 1980]. Было установлено, что стекла системы альбит–диопсид имеют положительные теплоты смешения. Авторами сделан вывод, что формирование стекла со средней степенью полимеризации промежуточного состава между Q^2 и Q^4 энергетически неблагоприятно. Такое стекло, отожженное в течение нескольких недель при температуре ниже T_g , показывает признаки метастабильной ликвации [Henry et al., 1983].

Таким образом, при взаимодействии полностью полимеризованной алюмосиликатной сетки с оксидом натрия, как и в случае силикатных стекол, появляются немостиковые атомы кислорода и происходит деполимеризация структуры стекол. Однако распределение немостиковых атомов кислорода в алюмосиликатной сетке не является статистическим. Это обусловлено тем, что Na_2O взаимодействует только со связями $Si-O-Si$, при этом образуются немостиковые связи $Si-O^-$ и тетраэдры SiO_4 , в которых последовательно увеличивается число немостиковых атомов кислорода (структурные единицы $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$). Присутствие алюминия, занимающего позиции Q^4 , в стеклах способствует сохранению областей с высокополимеризованной структурой, состоящей из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 с четырьмя мостиковыми связями. Это приводит к тому, что алюмосиликатные стекла с отношением $Na_2O/Al_2O_3 > 1$ приобретают локально микронеоднородную структуру, состоящую из алюмосиликат-

ных высокополимеризованных анионных группировок и относительно деполимеризованных силикатных анионов. При этом среднее значение отношения $Al/(Si + Al)$ в алюмосиликатных группировках возрастает без изменения степени полимеризации, а степень полимеризации силикатных анионов уменьшается с увеличением содержания катионов-модификаторов и количества алюминия в стеклах. Следует отметить, что возможность кристаллизации каркасных алюмосиликатов в широком диапазоне составов магматических расплавов обусловлена способностью алюмосиликатного мотива приспосабливаться к существующему силикатному мотиву за счет изменения отношения Al/Si в алюмосиликатном каркасе.

5.3. Исследование алюмосиликатных расплавов и систем алюмосиликатный расплав–расплавленная соль с применением высокотемпературной колебательной спектроскопии

5.3.1. Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света алюмосиликатных расплавов

При исследовании алюмосиликатных стекол с отношением $Na_2O/Al_2O_3 > 1$ показано, что распределение немостиковых атомов кислорода и алюминия в сетке стекла не является статистическим. Такие стекла имеют локально микронеоднородную структуру, состоящую из алюмосиликатных высокополимеризованных анионных группировок и относительно деполимеризованных силикатных анионов. В связи с этим возникает вопрос, сохраняются ли эти особенности структуры при увеличении температуры и переходе стекло–расплав. Для его решения методом спектроскопии КР был исследован расплав 30NA состава $30Na_2O \cdot 70(25NaAlO_2 \cdot 75SiO_2)$. Этот состав отвечает составу альбита, к которому добавлено 30% избыточного оксида натрия.

Спектры КР расплава 30NA при температуре 1293 К и стекла соответствующего состава представлены на рис. 5.28. Для возможности сопоставления спектров была проведена их коррективировка на термическую населенность колебательных уровней. Видно, что спектр расплава качественно не отличается от спектра стекла при 293 К. В высокочастотной области спектра

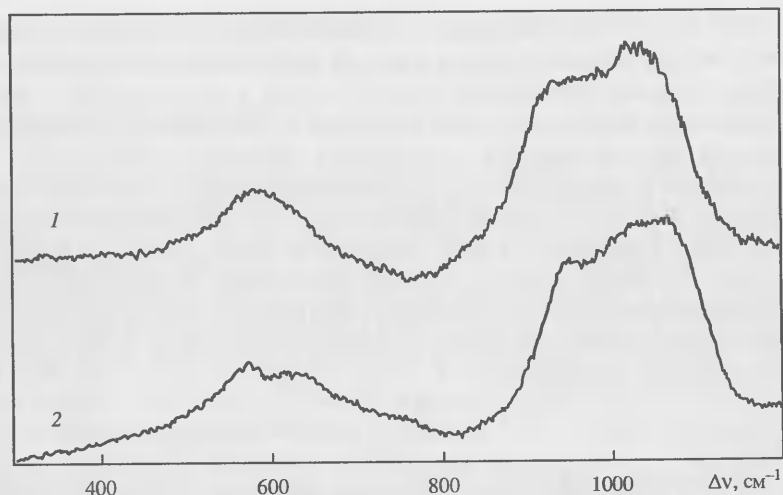


Рис. 5.28. Спектры КР расплава и стекла 30NA состава $30\text{Na}_2\text{O} \cdot 70(25\text{NaAlO}_2 \cdot 75\text{SiO}_2)$ при $T = 1293$ (1) и 293 К (2)

расплава доминирует полоса с максимумом в области 1030 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями концевых группировок Si-O^- в структурных единицах Q^3 . Максимум этой полосы несколько сдвинут в область более низких частот по сравнению со спектром стекла. Хорошо выраженное плечо $\sim 940\text{ см}^{-1}$ связано с колебаниями немостиковых связей в структурных единицах Q^2 . Отсутствие дополнительных полос в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ показывает, что с повышением температуры и при переходе стекло-расплав не происходит образования немостиковых связей Al-O^- , т.е. все атомы алюминия находятся в тетраэдрической координации в структурных позициях Q^4 . Качественная оценка отношения интенсивностей полос в областях $940\text{--}950\text{ см}^{-1}$ и $1030\text{--}1060\text{ см}^{-1}$, связанных с колебаниями соответственно структурных единиц Q^2 и Q^3 , показала, что равновесие между структурными единицами (см. уравнение (5.3)), существующее в расплаве и стекле этого состава, с повышением температуры и при переходе стекло-расплав изменяется незначительно.

Вместе с тем следует отметить, что в низкочастотной области спектра расплава 30NA присутствует только одна полоса, а в спектре стекла этого состава – две. Полосы в этой области обусловлены делокализованными колебаниями мостиковых связей, и существование двух полос в низкочастотной области спектра КР стекла 30NA связано с существованием в стекле областей с высокополимеризованной алюмосиликатной структурой и деполимеризованных силикатных анионов. Полоса с

максимумом $\sim 570\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями связей Al-O-Al [McMillan et al., 1982].

Выше было показано, что с повышением температуры и при переходе стекло-расплав анионная сетка стекла распадается на силикатные анионы, которые в расплавах существуют как топологически связанные короткоживущие структурные группировки. Отсутствие полосы колебаний связей Al-O-Al в спектре КР расплава 30NA говорит о том, что распределение атомов алюминия среди этих анионных группировок более случайное по сравнению с их распределением в структуре стекла, и в этом смысле структура расплава более однородна. Очевидно, это связано с усилением влияния энтропийного фактора с повышением температуры, что приводит к более статистическому распределению атомов алюминия в структуре расплава, чем в структуре стекла. Вероятно, такими структурными изменениями объясняется и некоторое изменение формы полосы в области $\sim 1000\text{ см}^{-1}$, где проявляются колебания связей Si-O-Al .

5.3.2. Высокотемпературная инфракрасная спектроскопия систем алюмосиликатный расплав-расплавленная соль

Представляет интерес проследить изменения структуры сложных анионов, имеющие место при растворении алюмосиликатных стекол в расплавленных солях при высоких температурах. Полученный при этом расплав-раствор можно рассматривать как результат смешения простого ионного расплава, между компонентами которого действуют в основном кулоновские силы, и полимеризованного алюмосиликатного расплава.

Особенности растворения алюмосиликатных стекол в расплавленных солях методом ИК-спектроскопии изучены на высокотемпературных растворах состава 25NJ и 33NJ в расплаве хлорида натрия. Эти растворы отвечают стехиометрическому составу жадеита, к которому добавлено соответственно 25 и 33 мол.% избыточного оксида натрия. Концентрация растворимых стекол составляла 0.1 мол.%. Измерения проводили в атмосфере гелия при 1093 К .

ИК-Спектры излучения растворов алюмосиликатных стекол представлены на рис. 5.29; частоты и отнесение полос приведены в табл. 5.5. Как и в ИК-спектрах излучения растворов силикатных стекол, в спектрах растворов алюмосиликатных стекол наблюдаются полосы в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Полоса с максимумом в интервале $1025\text{--}1035\text{ см}^{-1}$ обусловлена антисимметрич-

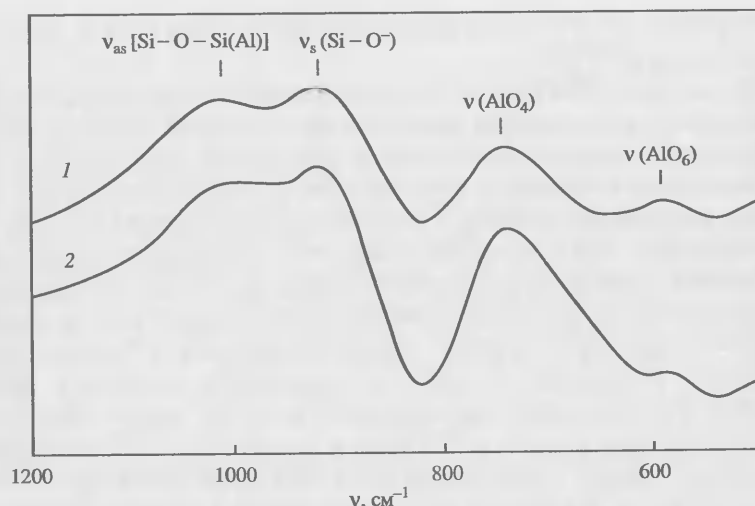


Рис. 5.29. ИК-Спектры излучения растворов алюмосиликатных стекол в расплаве NaCl при 1093 K

Система: 1 – 25NJ–NaCl, 2 – 33NJ–NaCl

ными валентными колебаниями мостиков Si(Al)-O-Si(Al) , а полоса с максимумом $925\text{--}935\text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями немостиковых связей Si-O . Как было показано выше, в спектрах растворов стекол системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ полоса в области антисимметричных колебаний мостиков Si-O-Si ($1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) разрешается на несколько полос, соответствующих колебаниям мостиковых связей в силикатных анионах, имеющих каркасную, листовую и цепочечную структуру. Частоты этих колебаний уменьшаются с понижением степени полимеризации анионов.

В алюмосиликатных стеклах происходит замещение части атомов кремния на атомы алюминия и, как следствие, взаимодействие колебаний мостиковых связей. В спектрах растворов алюмосиликатных стекол полосы накладываются друг на друга, поэтому наблюдается только одна полоса. Причем ее максимум смещен в область более низких частот по сравнению с полосами,

соответствующими колебаниям каркасных, листовых и цепочечных анионов, что может быть обусловлено как замещением $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$, так и низкой степенью полимеризации тетраэдров SiO_4 в растворах алюмосиликатных стекол.

В отличие от ИК-спектров излучения растворов натрий-силикатных стекол в спектрах растворов алюмосиликатных стекол наблюдаются полосы в области $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Наиболее интенсивная из них с максимумом 740 см^{-1} , как и в ИК-спектрах кристаллических и стеклообразных алюмосиликатов, очевидно, связана с колебаниями тетраэдров AlO_4 . Кроме того в ИК-спектрах растворов стекол 25NJ и 33NJ присутствует также полоса 580 см^{-1} . В работе [Poe et al., 1992], посвященной изучению стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, показано, что появление полосы с максимумом в области $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ связано с существованием алюминия в октаэдрической координации. Поэтому можно предположить, что в изученных растворах алюмосиликатных стекол в расплавах хлорида натрия часть атомов алюминия образует структурные группировки AlO_6 .

Таким образом, при растворении алюмосиликатных стекол в расплаве хлорида натрия происходит разрушение сетки стекол с образованием сложных анионов, структурными единицами которых являются тетраэдры SiO_4 и AlO_4 . Вместе с тем в растворах алюмосиликатных стекол появляются также октаэдрические структурные группировки AlO_6 , которых не было в растворяемом стекле.

5.4. Исследование структуры силикофосфатных стекол и расплавов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Большинство магматических расплавов содержат менее 1 мас.% P_2O_5 , но даже при таких небольших концентрациях фосфор оказывает значительное влияние на фазовые соотношения и физико-химические свойства расплавов [Kushiro, 1975; Watson, 1976; Toplis et al., 1994]. Роль фосфора в структуре силикатных расплавов изучена в работе [Ruerson, Hess, 1980]. Предполагалось, что близость ионных радиусов фосфора и кремния способствует изоморфному замещению центральных атомов кремния в силикатных анионах на фосфор и образованию смешанных силикофосфатных анионов. В работе [Mysen et al., 1981] утверждается, что введение фосфора в силикатный расплав способствует его расслаиванию, а в работе [Колесова, Малышев,

Таблица 5.5
Частоты колебаний растворов алюмосиликатных стекол в расплавах хлорида натрия

Система	Частота колебаний, см^{-1}			
25NJ–NaCl	1030	925	740	585
33NJ–NaCl	1035	930	740	585
Отнесение	$\nu_{\text{as}} (\text{Si-O-Si(Al)})$	$\nu (\text{Si-O}^-)$	$\nu (\text{AlO}_4)$	$\nu (\text{AlO}_6)$

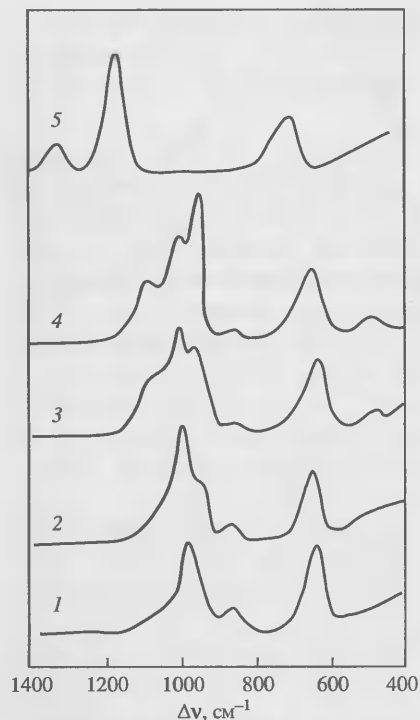


Рис. 5.30. Спектры КР стекол состава $x\text{NaPO}_3 \cdot (100 - x)\text{Na}_2\text{SiO}_3$, где $x = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 100% (5)

ков, 1984] показано, что в стеклах системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ отдельно существуют фосфорно-кислородная и силикатная составляющие.

Силикофосфатные расплавы и получаемые при их закалке стекла являются системами с двумя катионами-стеклообразователями, каждый из которых может формировать свой собственный анионный мотив. При этом, если в алюмосиликатной системе алюминий являлся более слабым катионом, то в силикофосфатной системе фосфор — более сильный катион, чем кремний. Представляет интерес изучить, каким образом си-

ликатные и фосфатные группировки совмещаются друг с другом в силикофосфатных стеклах и расплавах.

С этой целью методом спектроскопии КР были исследованы стекла системы $x\text{NaPO}_3 \cdot (100 - x)\text{Na}_2\text{SiO}_3$ [Быков и др., 1991а]. Конечные члены изученной системы представляют собой метасиликат и метафосфат натрия, анионная структура которых состоит соответственно из кремнекислородных и фосфатных цепочек. Средняя степень полимеризации анионных структурных группировок одинакова: на каждый силикатный или фосфатный тетраэдр приходится в среднем два немостиковых атома кислорода.

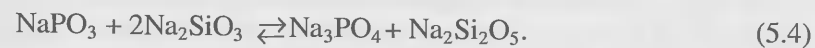
Спектры КР изученных силикофосфатных стекол представлены на рис. 5.30. В спектре стекла стехиометрического состава метасиликата натрия доминирует полоса 953 см^{-1} , обусловленная колебаниями концевых группировок в структурных единицах Q^2 с двумя немостиковыми атомами кислорода. В высокочастотной области спектров наблюдается полоса 850 см^{-1} , связанная с симметричными валентными колебаниями ортосиликатных тетраэдров Q^0 и плечо в области 1070 см^{-1} , обусловленное колебаниями концевых группировок в тетраэдрах Q^3 с одним

немостиковым атомом кислорода. В спектре стекла стехиометрического состава метафосфата натрия полоса 680 см^{-1} связана с симметричными колебаниями мостиков P--O--P , а полосы 1130 и 1300 см^{-1} — соответственно с симметричными и антисимметричными колебаниями группировок O--P--O .

Спектры КР силикофосфатных стекол не являются суперпозицией спектров стекол состава метасиликата и метафосфата натрия. При добавлении NaPO_3 в стекло состава метасиликата натрия появляется новая полоса с максимумом 930 см^{-1} , интенсивность которой систематически увеличивается с повышением концентрации фосфора в стеклах. При этом возрастает также интенсивность полосы с максимумом 1070 см^{-1} , связанной с колебаниями структурных единиц Q^3 в высокополимеризованных силикатных анионных группировках, и появляется новая полоса 470 см^{-1} . В спектрах силикофосфатных стекол отсутствуют полосы колебаний метафосфатных анионов.

В работе [Быков и др., 1991а] предполагалось, что две дополнительные полосы ~ 930 и $\sim 470\text{ см}^{-1}$, появляющиеся в спектрах КР силикофосфатных стекол, обусловлены колебаниями ортофосфатных анионов. В соответствии с работой [Лазарев, 1968] полосы 930 и 470 см^{-1} отнесены к симметричным валентным и деформационным колебаниям изолированных тетраэдров PO_4^{3-} соответственно.

Образование ортофосфатных анионов в рассматриваемой системе упрощенно можно описать уравнением кислотно-основного взаимодействия, равновесие которого сильно смещено вправо



Взаимодействие сопровождается переходом атомов кислорода от слабой кислоты SiO_2 к сильной кислоте P_2O_5 (из ближайшего окружения атомов кремния в окружение атомов фосфора, которые имеют меньший радиус и обладают более высоким зарядом). При этом образуются ортофосфатные анионы, содержащие максимальное число атомов кислорода, а силикатные анионы, в которых возникает дефицит кислорода, полимеризуются. В соответствии с этим в спектрах КР силикофосфатных стекол с увеличением концентрации фосфора наблюдается повышение интенсивности полосы с максимумом 1070 см^{-1} , обусловленной колебаниями структурных единиц Q^3 с одним немостиковым атомом кислорода, и снижение интенсивности полосы с максимумом 850 см^{-1} , обусловленной колебаниями предельно деполимеризованных ортосиликатных тетраэдров Q^0 .

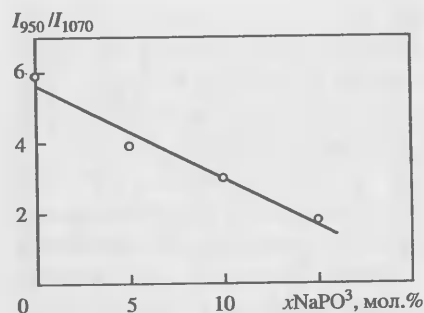
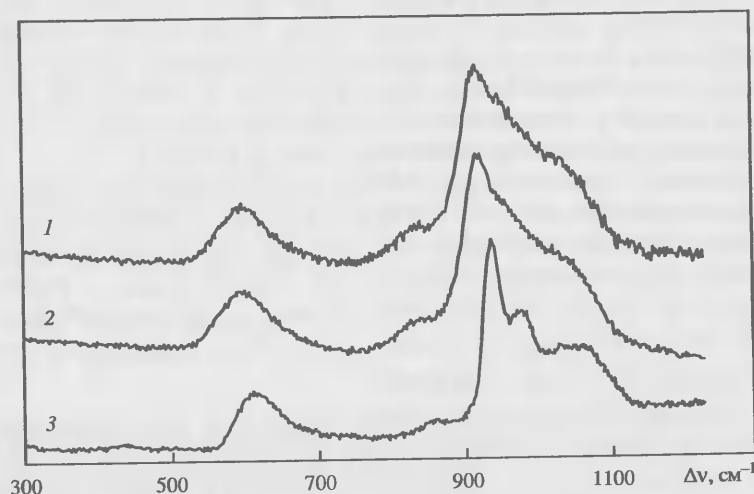


Рис. 5.31. Отношение интенсивностей полос 950 см^{-1} (Q^2) и 1070 см^{-1} (Q^3) в зависимости от содержания NaPO_3 в стеклах системы $(100 - x)\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{NaPO}_3$

Рис. 5.32. Спектры КР стекла $15\text{NaPO}_3 \cdot 85\text{Na}_2\text{SiO}_3$ и расплава такого же состава при $T = 1355$ (1), 1257 (2) и 293 К (3)

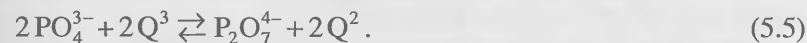


Отношение интенсивностей полос 950 см^{-1} (Q^2) и 1070 см^{-1} (Q^3) в силикофосфатных стеклах уменьшается с увеличением содержания в них фосфора (рис. 5.31). Это свидетельствует о повышении степени полимеризации силикатных анионов с ростом содержания NaPO_3 .

Таким образом, силикофосфатные стекла, как и алюмосиликатные стекла с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, имеют микро неоднородную структуру, компоненты которой различаются по степени полимеризации и содержанию фосфора. Однако в силикофосфатных стеклах силикатные анионы составляют более полимеризованную часть структуры, а деполимеризованная часть представлена ортофосфатными анионами.

Чтобы выяснить, сохраняется ли микро неоднородность структуры силикофосфатных стекол с повышением температуры и при переходе стекло-расплав, методом высокотемпературной спектроскопии КР были исследованы расплавы составов $15\text{NaPO}_3 \cdot 85\text{Na}_2\text{SiO}_3$ и $15\text{NaPO}_3 \cdot 85\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Спектры КР расплавов $15\text{NaPO}_3 \cdot 85\text{Na}_2\text{SiO}_3$, зарегистрированные при температурах 1257 и 1335 К , и стекла того же состава представлены на рис. 5.32. Видно, что в спектрах расплавов разрешение полос ~ 953 и $\sim 1070\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям структурных единиц Q^2 и Q^3 , ухудшается. Доминирует полоса с максимумом 920 см^{-1} , обусловленная колебаниями ортофосфатных тетраэдров PO_4^{3-} , частота которых смещена на 10 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с частотой колебаний тетраэдров PO_4^{3-} в стекле. Однако относительная интенсивность полосы $\sim 920\text{ см}^{-1}$ в расплавах несколько меньше, чем в стекле. Следует отметить увеличение интенсивности полосы 840 см^{-1} , связанной с колебаниями изолированных ортосиликатных тетраэдров SiO_4^{4-} , что свидетельствует о снижении степени полимеризации силикатных анионов в расплавах по сравнению со стеклом. Возможно, потеря разрешенности спектра КР в высокочастотной области связана с тем, что появляется дополнительная полоса в области 1000 см^{-1} , обусловленная колебаниями пиррофосфатных группировок $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [Mysen, 1996]. В низкочастотной области спектры КР при переходе стекло-расплав практически не изменились: наблюдается одна полоса $\sim 600\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями мостиков Si-O-Si . Равновесие между структурными единицами в расплавах может быть представлено следующим образом:



С повышением температуры оно смещается вправо, что приводит к образованию некоторого количества пиррофосфатных группировок и снижению степени полимеризации силикатных анионов в расплавах.

В спектрах КР расплавов состава $15\text{NaPO}_3 \cdot 85\text{Na}_2\text{SiO}_3$ полоса, соответствующая колебаниям пиррофосфатных группировок $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, накладывается на полосу, связанную с колебаниями структурных единиц Q^2 , вследствие чего теряется разрешенность спектров в высокочастотной области. Чтобы проследить за структурными изменениями, происходящими в силикофосфатных стеклах при переходе стекло-расплав, были исследованы спектры КР расплавов и стекол более кислого состава $15\text{NaPO}_3 \cdot 85\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Структура стекол и расплавов стехиометрического состава дисиликата натрия ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) состоит в основном из структурных единиц Q^3 , которые соединяясь друг с другом, образуют слоистые анионные группировки. Кроме того, в стеклообразном и расплавленном дисиликате натрия

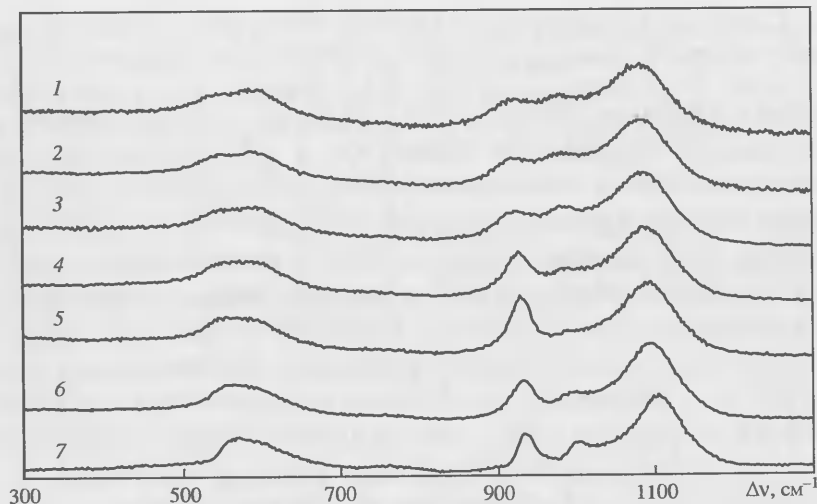


Рис. 5.33. Спектры КР стекла $15\text{NaPO}_3 \cdot 85\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и расплава такого же состава при $T = 1397$ (1), 1316 (2), 1233 (3), 1118 (4), 1011 (5), 821 (6) и 293 К (7)

присутствует небольшое количество структурных единиц Q^2 и Q^4 . В соответствии с принципами кислотно-основного взаимодействия добавление NaPO_3 к дисиликату натрия должно приводить к дополнительной полимеризации силикатных анионов, т.е. к повышению концентрации структурных единиц Q^4 и снижению концентрации структурных единиц Q^2 .

Спектры КР расплавов состава $15\text{NaPO}_3 \cdot 85\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и стекла того же состава представлены на рис. 5.33. В высокочастотной области спектра стекла наблюдаются три полосы с максимумами 1100, 1000 и 930 cm^{-1} , связанные с колебаниями силикатных структурных группировок Q^3 , пиррофосфатных группировок $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и ортофосфатных группировок PO_4^{3-} соответственно. В спектрах расплавов также наблюдаются эти полосы, но их максимумы несколько смещены в низкочастотную область (1080, 980 и 920 cm^{-1}).

Равновесие между структурными единицами в расплавах может быть представлено в следующем виде:



В спектрах КР при переходе стекло–расплав явно наблюдается увеличение относительной интенсивности полосы ~980 cm^{-1} (см. рис. 5.6), связанной с колебаниями пиррофосфатных группировок, т.е. равновесие (5.6) смещается вправо. Следует отметить, что в спектрах КР при промежуточных тем-

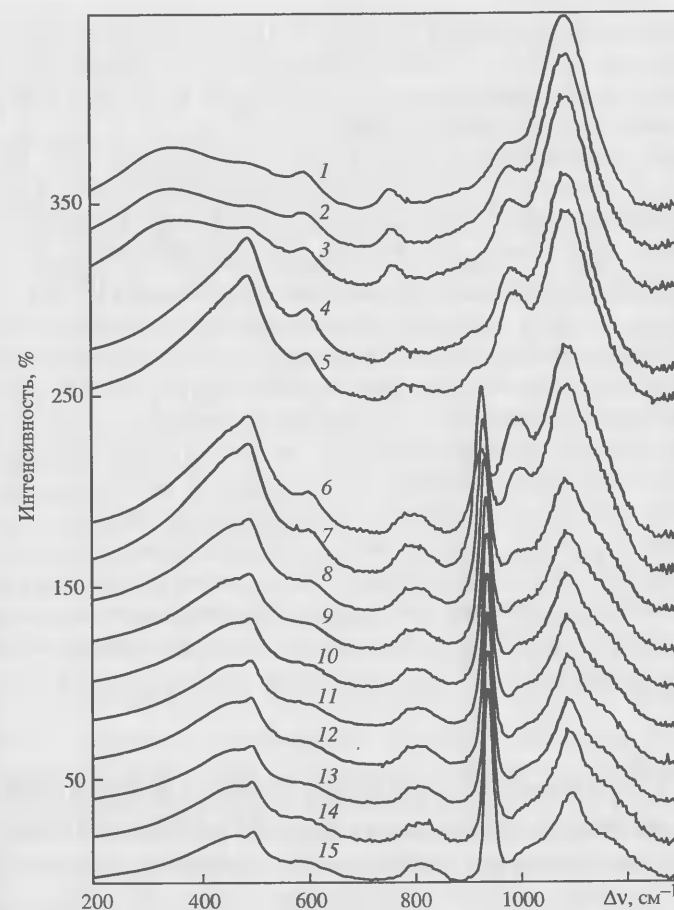


Рис. 5.34. Спектры КР стекла и расплава состава 10 мас.% $\text{Na}_2\text{O} \cdot 90$ мас.% $\text{SiO}_2 + 2$ мол.% P_2O_5 при $T = 1491$ (1), 1410 (2), 1329 (3), 1247 (4), 1166 (5), 1085 (6), 1007 (7), 922 (8), 841 (9), 700 (10), 676 (11), 597 (12), 516 (13), 434 (14) и 288 (15) [Mysen, 1996]

пературах 1011 и 1118 К происходит некоторое увеличение интенсивности полосы ~930 cm^{-1} . Очевидно, это связано с началом процесса кристаллизации ортофосфата натрия вблизи температуры стеклования.

В целом полученные нами результаты согласуются с результатами работы [Mysen, 1996], в которой методом высокотемпературной спектроскопии КР были изучены расплавы состава $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 90\text{SiO}_2 + 2\text{P}_2\text{O}_5$ (рис. 5.34). Видно, что до температуры стеклования наблюдается интенсивная узкая полоса 930 cm^{-1} , связанная с колебаниями анионов PO_4^{3-} . С повышением

температуры и при переходе стекло–расплав ее интенсивность уменьшается в ~20 раз. Майсен связывает это уменьшение с тем, что в расплавах равновесие (5.6) смещается в сторону образования пирофосфатных группировок.

Такое значительное снижение интенсивности полосы ~920 см⁻¹, связанной с колебаниями ортофосфатных анионов, противоречит нашим результатам. При анализе спектров КР, приведенных на рис. 5.34, следует обратить внимание на очень маленькую ширину полосы колебаний анионов PO₄³⁻. Такая ширина характерна для кристаллических фаз. Вероятнее всего, в работе [Mysen, 1996] исследовался образец раскристаллизованного стекла, в котором ортофосфатные группировки находились в составе кристаллоподобной упорядоченной фазы, что привело к малой ширине линии 930 см⁻¹ и ее большой интенсивности. Значительное уменьшение интенсивности этой полосы при высоких температурах связано с плавлением этой фазы.

Таким образом, с повышением температуры и при переходе стекло–расплав происходит лишь небольшое увеличение степени локальной однородности расплавов, проявляющееся в том, что часть анионов PO₄³⁻ полимеризуется с образованием P₂O₇⁴⁻ и соответственно степень полимеризации силикатных анионов снижается.

5.5. Особенности строения стекол и расплавов с двумя катионами-стеклообразователями и их влияние на кислотно-основные свойства

Анализ результатов, выполненных исследований стекол и расплавов систем Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ и Na₂O–P₂O₅–SiO₂ показал, что закономерности формирования анионной структуры в высокощелочных алюмосиликатной и силикофосфатной системах одинаковы. Эти закономерности определяются тем, что сильный катион стремится сформировать свое ближайшее окружение из немостиковых, а более слабый – из мостиковых атомов кислорода, т.е. в структуре стекол с двумя катионами-стеклообразователями наблюдается нестатистическое распределение немостиковых атомов кислорода. В таких стеклах образуются анионные группировки, отличающиеся по степени полимеризации: анионные группировки, образованные сильными катионами, менее полимеризованы по сравнению с анионными группировками более слабых катионов-стеклообразователей.

В алюмосиликатных стеклах катионы Si⁴⁺ являются более сильными катионами по сравнению с Al³⁺, поэтому ближайшее

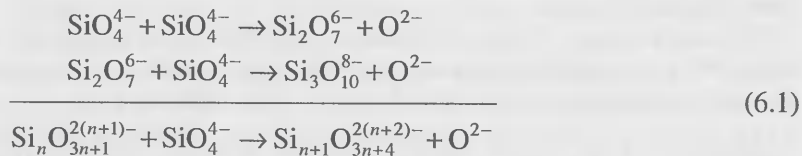
окружение атомов кремния составляют немостиковые атомы кислорода. В связи с этим структура натрий-алюмосиликатных стекол с отношением Na₂O/Al₂O₃ > 1 локально микронеоднородна и состоит из каркасных алюмосиликатных анионных группировок и относительно деполимеризованных силикатных анионов. В силикофосфатных стеклах обратная ситуация: катионы Si⁴⁺ более слабые по сравнению с P⁵⁺, поэтому немостиковые атомы кислорода составляют ближайшее окружение атомов фосфора. Вследствие этого структура стекол системы NaPO₃–Na₂SiO₃ состоит из предельно деполимеризованных ортофосфатных группировок и относительно высоко полимеризованных силикатных анионов. Полученные результаты показывают, в частности, что при одинаковой степени полимеризации стекла, зависящей от общего количества немостиковых атомов кислорода, степень полимеризации силикатных анионных группировок в алюмосиликатных стеклах должна быть ниже, а в силикофосфатных стеклах выше, чем в чисто силикатных стеклах.

Такая модель строения стекол и расплавов с двумя катионами-стеклообразователями соответствует представлениям о кислотно-основном взаимодействии. Взаимодействие SiO₂ и Al₂O₃ (P₂O₅) с Na₂O в расплавах по сути является кислотно-основным. В процессе конкуренции за кислород сильные катионы, анионное окружение которых обладает сильными кислотными свойствами, "отнимают" кислород у слабых катионов, анионное окружение которых имеет слабые кислотные свойства, что соответствует принципу полярности химических связей. Это подтверждено расчетами энтальпий образования соединений в обменной реакции в силикофосфатной системе. Расчет энтальпий образования соединений в левой части уравнения (5.4) дает значение ΔH = –62.49 кДж/моль, а в правой части – ΔH = –72.76 кДж/моль. Поэтому равновесие реакции смещено в сторону образования ортофосфата и дисиликата натрия, что и подтверждено данными спектроскопии комбинационного рассеяния света.

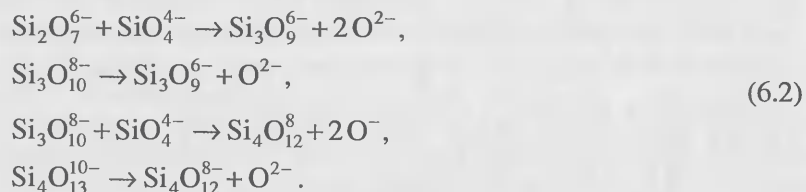
ТЕОРИИ АНИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

6.1. Образование силикатных анионов как процесс равновесной поликонденсации

Тетраэдры SiO_4 с различным числом концевых и мостиковых атомов кислорода, представляющие второй иерархический уровень структуры силикатных расплавов, входят в состав различных по размерам и форме силикатных анионов $\text{Si}_n\text{O}_m^{2(2n-m)-}$. Процесс образования анионов можно представить как серию последовательных реакций

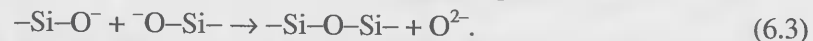


Кроме линейных анионов $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{2(n+1)-}$ в принципе возможно образование кольцевых анионов



В химии высокомолекулярных соединений реакции подобного типа называют реакциями поликонденсации. В отличие от реакций полимеризации они сопровождаются образованием низкомолекулярного продукта (в нашем случае ионов O^{2-}); процесс поликонденсации прекращается при достижении равновесия между полимерными формами и низкомолекулярным продуктом. Поэтому даже при значении константы равновесия K , равном 10^5 , средний размер полимерных частиц, образованных путем поликонденсации, не превышает 300 структурных единиц. Эта особенность процесса поликонденсации имеет принципиальное значение для силикатных расплавов.

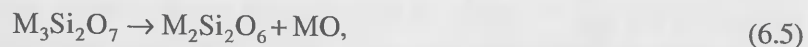
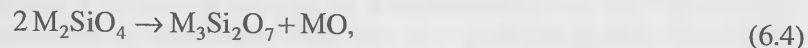
Реакции поликонденсации осуществляются за счет взаимодействия между собой функциональных групп. В силикатах такими группами являются концевые атомы кислорода, при взаимодействии которых образуются мостиковая связь между атомами кремния и свободный ион кислорода



Важнейшей характеристикой веществ, участвующих в процессах поликонденсации, служит функциональность мономеров и продуктов реакции. Монофункциональные вещества способны образовывать только низкомолекулярные продукты, бифункциональные – цепные молекулы и радикалы, три- и полифункциональные – разветвленные и каркасные структуры. Функциональность мономера SiO_4^{4-} и реакционная способность функциональных групп образованных из него анионов $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ и т.д. – параметры, определяющие особенности процесса поликонденсации в силикатных расплавах.

Асимметрией тетраэдров SiO_4 (связанной с различиями расстояний $\text{Si}-\text{O}_\text{к}$ и $\text{Si}-\text{O}_\text{м}$ и отклонением углов $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ от тетраэдрических) обусловлена разная реакционная способность концевых атомов кислорода, выступающих как функциональные группы. Мономер $\text{SiO}_4^{4-}(\text{Q}^0)$, обладая тетраэдрической симметрией, имеет четыре эквивалентные функциональные группы. Тетраэдры $\text{SiO}_4^{3-}(\text{Q}^1)$ имеют одну длинную связь $\text{Si}-\text{O}_\text{м}$ и три коротких связи $\text{Si}-\text{O}_\text{к}$. Реакционные способности этих связей близки, поэтому функциональность димера $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ равна 6. Перераспределение электронной плотности при замене концевой связи $\text{Si}-\text{O}_\text{к}$ на мостиковую $\text{Si}-\text{O}_\text{м}$ при переходе от тетраэдра Q^0 к тетраэдру Q^1 сопровождается уменьшением длины связи $\text{Si}-\text{O}_\text{к}$ в ряду $\text{Q}^0 > \text{Q}^1 > \text{Q}^2 > \text{Q}^3$. В этом же ряду уменьшается реакционная способность концевых атомов кислорода.

Процесс поликонденсации в силикатном расплаве можно представить в виде серии интегральных химических реакций типа



Очевидно, что при различной реакционной способности концевых атомов кислорода, принадлежащих тетраэдрам Q^0-Q^4 , изменения свободной энергии в реакциях (6.4) – (6.7) также должны образовать ряд:

$$\Delta G_{(6.4)}^\circ < \Delta G_{(6.5)}^\circ < \Delta G_{(6.6)}^\circ < \Delta G_{(6.7)}^\circ. \quad (6.8)$$

К сожалению, полный ряд значений ΔG° для этих реакций в какой-либо бинарной системе отсутствует. В системе $CaO-SiO_2$ этот параметр можно рассчитать для реакций (6.4) и (6.5) и для суммарного процесса, объединяющего реакции (6.6) и (6.7), который отражает среднее значение ΔG° при переходе от Q^2 к Q^4 . В результате получаем такую последовательность: $\Delta G_{298.15(6.4)}^\circ = 37.86$, $\Delta G_{298.15(6.5)}^\circ = 57.53$ и $\Delta G_{298.15(6.6)+(6.7)}^\circ = 89.2$ кДж/моль. Исходные данные для расчета изменений свободных энергий взяты из работы [Robi et al., 1978]. Полученная последовательность согласуется с рядом (6.8).

Рассмотрим процесс поликонденсации с учетом разной реакционной способности функциональных групп. Первым актом поликонденсации является объединение двух мономеров в димер



В данной реакции образуется пара тетраэдров Q^1 с тремя концевыми атомами кислорода, обладающими несколько меньшей по сравнению с тетраэдрами Q^0 реакционной способностью. Система, состоящая из анионов SiO_4^{4-} и $Si_2O_7^{6-}$, полифункциональна, и процесс поликонденсации в ней должен приводить к образованию трехмерных анионных комплексов. В действительности этого не происходит, поскольку при образовании тримера $Si_3O_{10}^{8-}$ и последующих более крупных анионов при каждом акте взаимодействия мономера с одним из трех немостиковых атомов кислорода концевых тетраэдров Q^1 возникает тетраэдр Q^2 с двумя концевыми атомами кислорода, обладающими значительно меньшей реакционной способностью, чем концевые атомы тетраэдров Q^0 и Q^1 . В результате этого при каждом акте взаимодействия два из трех концевых атомов кислорода как бы исключаются из сферы реакции, и процесс поликонденсации, несмотря на полифункциональность мономера и анионов $Si_nO_{3n+1}^{2(n+1)-}$, идет по бифункциональному варианту.

Учитывая бифункциональный характер поликонденсации в силикатных расплавах, можно рассчитать для них зависимость среднечисленной степени поликонденсации $\bar{X}_n$ от константы равновесия реакции концевых атомов кислорода с образованием

мостиковой связи $Si-O-Si$ по схеме, предложенной еще в 1936 г. Карозерсом [см. Силинг, 1988]. Очевидно, что среднее число тетраэдров SiO_4 , приходящееся на один силикатный анион ($\bar{X}_n$), равно

$$\bar{X}_n = \frac{n_0}{n_{пол}}, \quad (6.10)$$

где n_0 – число молей тетраэдров SiO_4 в расплаве, $n_{пол}$ – число молей полианионов, образовавшихся в результате поликонденсации. Обозначив через C_0 исходное число концевых атомов кислорода, а через C – число непрореагировавших концевых атомов, можно определить степень завершенности реакции (α)

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}. \quad (6.11)$$

Если смесь состоит из анионов с различным числом функциональных групп, то средняя функциональность (f_{cp}) будет

$$f_{cp} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}, \quad (6.12)$$

где N_i – молярная доля аниона i -го типа, обладающего функциональностью f_i .

Очевидно также, что

$$C_0 = f_{cp} N_0. \quad (6.13)$$

При каждом взаимодействии число функциональных групп уменьшается на две, а число силикатных анионов на единицу. Поэтому

$$n_{пол} = n_0 - \frac{C_0 - C}{2}, \quad (6.14)$$

откуда

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{2(n_0 - n_{пол})}{C_0}. \quad (6.15)$$

Подставив величину $n_{пол}$, выраженную через f_{cp} и n_0 , в уравнение (6.10), получим

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - \alpha f_{cp}}. \quad (6.16)$$

С учетом того, что процесс поликонденсации в силикатных расплавах идет по бифункциональному варианту, значение $f_{\text{ср}}$ в уравнении (6.16) можно принять равным двум, при этом получим уравнение Флори для бифункциональной поликонденсации [Flory, 1973]:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-\alpha}. \quad (6.17)$$

Константа равновесия реакции (6.3), выраженная через концентрации мостиковых связей $[\text{O}_\text{м}]$, концевых атомов кислорода (функциональных групп) $[\text{O}_\text{к}]$ и свободных ионов кислорода $[\text{O}^{2-}]$ (низкомолекулярного продукта поликонденсации), при бифункциональной поликонденсации равна

$$K_{(6.3)} = \frac{[\text{O}_\text{м}][\text{O}^{2-}]}{[\text{O}_\text{к}]^2}. \quad (6.18)$$

В процессе поликонденсации соблюдается равенство $[\text{O}_\text{м}] = [\text{O}^{2-}]$. Используя определение коэффициента завершенности реакции α , получим

$$\begin{aligned} [\text{O}_\text{к}] &= C_0(1-\alpha), \\ [\text{O}_\text{м}] &= C_0\alpha. \end{aligned} \quad (6.19)$$

После подстановки (6.19) в (6.18) имеем

$$K_{(6.3)} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}. \quad (6.20)$$

Решив это уравнение относительно α с учетом того, что $|\alpha| < 1$, получим

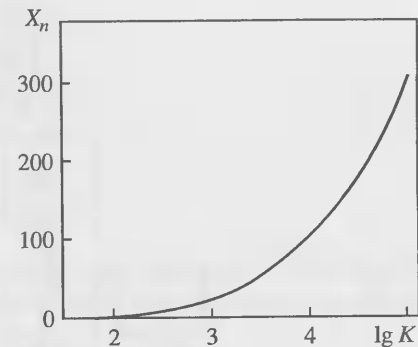
$$\alpha = \frac{K - \sqrt{K}}{K - 1}. \quad (6.21)$$

Подставив (6.21) в (6.17), найдем зависимость среднего числа тетраэдров SiO_4 в силикатных анионах от константы равновесия в виде

$$\bar{X}_n = \frac{K-1}{\sqrt{K}-1}. \quad (6.22)$$

Уравнение (6.22) определяет максимальное значение среднечисленной степени поликонденсации при данной величине K ,

Рис. 6.1. Зависимость среднечисленной степени полимеризации ($\bar{X}_n$) от константы равновесия реакции



которая может быть достигнута без удаления из зоны реакции низкомолекулярного продукта [Силинг, 1988]. В отношении силикатных систем уравнение (6.22) справедливо для расплавов, имеющих состав ортосиликата, где наблюдается равенство $[\text{O}_\text{м}] = [\text{O}^{2-}]$. Зависимость среднечисленной степени полимеризации от константы равновесия приведена на рис. 6.1. Учитывая, что для силикатных расплавов значение K варьируется от 10^{-8} в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ до 4 в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [Бобылев, Анфилов, 1980б], число тетраэдров SiO_2 в силикатных анионах, полученных при равновесной поликонденсации, не превышает 3. Более высокая степень поликонденсации может быть достигнута только при удалении оксида металла из сферы реакции. В силикатных расплавах это достигается путем увеличения содержания SiO_2 и перевода состава расплава в область с содержанием SiO_2 более 0.33.

6.2. Теория поликонденсации Мэссона–Уайтвея

Оригинальный алгоритм расчета параметров поликонденсации полифункциональных мономеров предложен Уайтвеем с соавт. [Whiteway et al., 1970]. Если в системе имеется N исходных мономеров, содержащих три или более одинаковых или разных функциональных группы, с равной реакционной способностью (например, RA_3) и, если в таком мономере зафиксировано положение одной из функциональных групп, развитие процесса поликонденсации можно представить в виде последовательности, изображенной на рис. 6.2. Функциональная группа, имеющая фиксированную позицию, обозначена буквой А. Две группы, позиции которых неопределенны, обозначены кружками. С вероятностью, равной p_{AA} , два мономера могут образовать мостиковую связь АА с одной из групп, обозначенной кружком, и с вероятностью $(1 - p_{\text{AA}})$ в этой позиции может оказаться другая

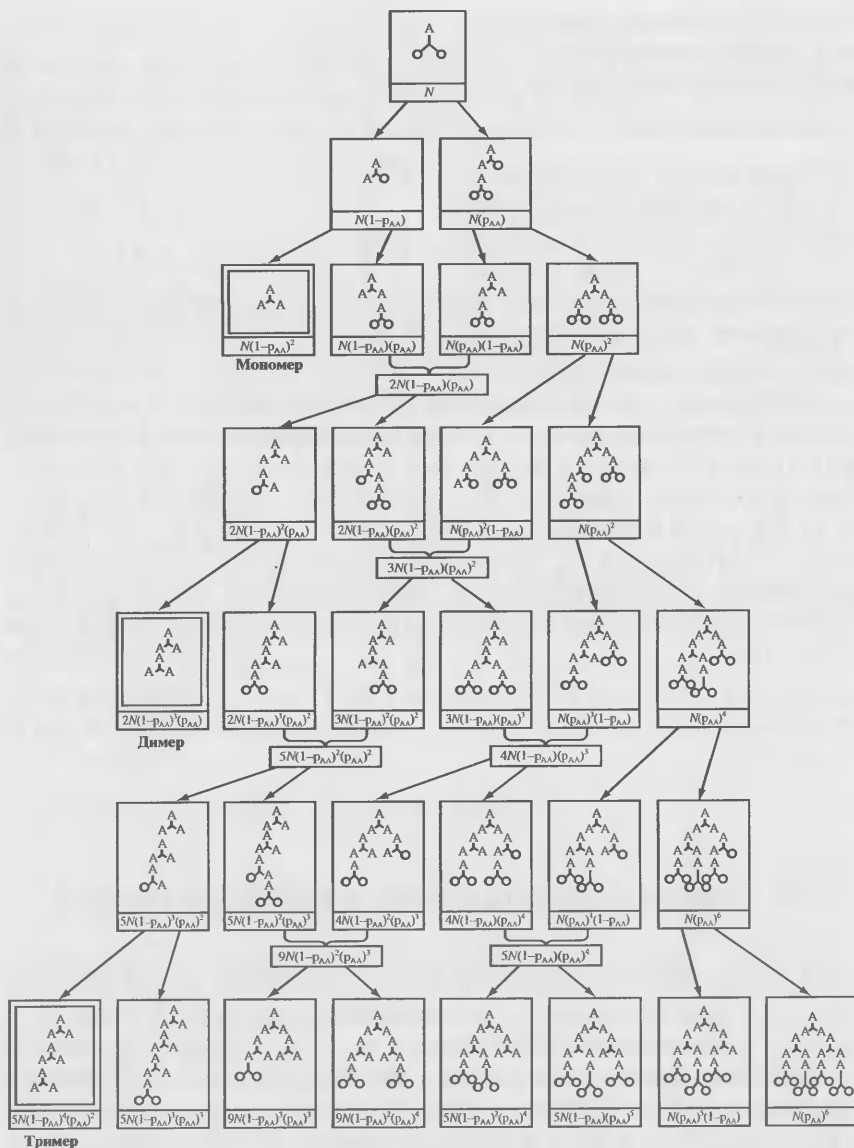


Рис. 6.2. Развитие процесса полимеризации на основе мономеров вида RA_3 [Whiteway et al., 1970]

функциональная группа А. Исходные частицы в количестве N дадут $N(p_{AA})$ сочетаний АА и $N(1-p_{AA})$ групп А останутся непрореагировавшими. Последовательность дальнейших событий и их вероятность иллюстрирует рис. 6.2. В результате получается следующий ряд, определяющий число мономеров,

димеров и т.д.:

$$\begin{aligned} N_1 &= (1-p_{AA})^2, \\ N_2 &= 2(1-p_{AA})^3 p_{AA}, \\ N_3 &= 5(1-p_{AA})^4 p_{AA}^2, \\ N_4 &= 14(1-p_{AA})^5 p_{AA}^3. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Если α – степень завершенности реакции поликонденсации, доля мостиковых связей АА будет $\alpha f N_0/2$, а вероятность образования этой связи

$$p_{AA} = \frac{\alpha f}{2(f-1)}. \quad (6.24)$$

В случае трифункционального мономера $p_{AA} = 3\alpha/4$.

Схема, изображенная на рис. 6.2, представляет собой диаграмму типа треугольника Паскаля, с помощью которой определяют биномиальную вероятностную функцию Бернулли. Вероятность того, что положительный исход будет реализован в $n-r$ испытаниях, а отрицательный – в r испытаниях равна

$$P = \frac{n!}{r!(n-r)!} p^{n-r} (1-p)^r, \quad (6.25)$$

где p – вероятность положительного исхода каждого испытания.

В нашем случае положительным исходом является образование связи АА, так что $p = p_{AA}$. Число испытаний равно числу позиций в x -мере, в которых сделан такой выбор, и оно равно $(fx - x)$, а число положительных случаев, необходимых для образования x -мера, равно $(x - 1)$. Факториальная часть уравнения дает число последовательностей $(x - 1)$ положительных и $(fx - 2x + 1)$ отрицательных результатов выбора, без учета порядка следования положительных и отрицательных исходов. Однако, когда мы рассматриваем процесс полимеризации, порядок чередования положительных и отрицательных исходов становится важным. Например, димер ($f = 3$) образуется путем выбора трех групп А и одной группы АА. Выражение (6.25) дает четыре варианта положительных последовательностей: АА,А,А,А; А,АА,А,А; А,А,АА,А; А,А,А,АА, из которых только две первые следует считать удовлетворительными. Две последние делают более предпочтительным образование мономера. Поэтому, чтобы допустить возможность реализации неудовлетворительных последовательностей, вероятностную функцию следует разделить на x .

Используя модифицированную вероятностную функцию, можно найти мольную долю x -мера:

$$N_x = \frac{(fx - x)!}{(fx - 2x + 1)! x!} (p_{AA})^{x-1} (1 - p_{AA})^{fx - 2x + 1}. \quad (6.26)$$

Рассмотренный выше алгоритм был использован авторами работы [Masson et al., 1970] для расчета распределения анионов в силикатных расплавах. Вероятностная функция для $f = 4$ имеет следующий вид:

$$N_x = \frac{(3x)!}{(2x + 1)! x!} \left(\frac{2\alpha}{3} \right)^{x-1} \left(1 - \frac{2\alpha}{3} \right)^{2x+1}. \quad (6.27)$$

Уравнение (6.27) справедливо для систем, в которых $\sum N_x = 1$. В силикатных расплавах кроме силикатных анионов присутствуют свободные ионы кислорода и катионы металла. Чтобы сумма относительных концентраций анионов равнялась единице, правую часть уравнения (6.27) необходимо умножить на $(1 - N_{O^{2-}})$, где $N_{O^{2-}}$ – мольная доля ионов кислорода,

$$N_x = \frac{(3x)!}{(2x + 1)! x!} \left(\frac{2\alpha}{3} \right)^{x-1} \left(1 - \frac{2\alpha}{3} \right)^{2x+1} (1 - N_{O^{2-}}). \quad (6.28)$$

Для расчета активности оксида металла Мэссон с соавт. [Masson et al., 1970] использовал выражение для константы равновесия реакции образования димера (см. уравнение (6.9)), а также выражение для активности оксидов в ионных расплавах, предложенное Темкиным [Темкин, 1946],

$$a_{MO} = N_{M_i^{2+}} N_{O^{2-}}. \quad (6.29)$$

При этом предполагалось, что константы равновесия реакций (6.1) равны и не зависят от размеров участвующих в них анионов. В этом выражении $N_{M_i^{2+}}$ – число молей катионов i -го типа, отнесенное к сумме молей катионов, присутствующих в расплаве, $N_{O^{2-}}$ – число молей ионов кислорода, отнесенное к сумме молей всех анионов:

$$N_{M_i^{2+}} = \frac{n_{M_i^{2+}}}{\sum_k n_{M_k^{2+}}}, \quad (6.30)$$

$$N_{O^{2-}} = \frac{n_{O^{2-}}}{\sum_x n_{Si_x} O_{3x+1}^{2(x+1)-} + n_{O^{2-}}}. \quad (6.31)$$

Константа равновесия реакции (6.9)

$$K_{(6.9)} = \frac{N_2 N_{O^{2-}}}{N_1^2}.$$

Подставив N_1 и N_2 из уравнения (6.28), получим

$$K_{(6.9)} = \frac{N_{O^{2-}}}{1 - N_{O^{2-}}} \frac{2\alpha}{1 - 2\alpha/3}. \quad (6.32)$$

Выразим мольную долю SiO_2 через мольные доли силикатных анионов

$$N_{SiO_2} = \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}{N_{O^{2-}} + 3N_1 + 5N_2 + \dots} = \frac{\sum x N_x}{N_{O^{2-}} + \sum (2x + 1) N_x}. \quad (6.33)$$

Среднечисленная степень полимеризации, выраженная через N_x , будет

$$\bar{X}_n = \frac{\sum x N_x}{\sum N_x}. \quad (6.34)$$

Подставив это выражение в уравнение (6.33), получим

$$N_{SiO_2} = \frac{\bar{X}_n}{1 + N_{O^{2-}} / \sum N_x + 2\bar{X}_n}. \quad (6.35)$$

С учетом того, что

$$N_{O^{2-}} + \sum N_x = 1, \quad (6.36)$$

имеем

$$N_{SiO_2} = \frac{\bar{X}_n}{1/(1 - N_{O^{2-}}) + 2\bar{X}_n}. \quad (6.37)$$

Подставим $\bar{X}_n$ из уравнения (6.35) для функциональности $f = 4$ и получим

$$N_{SiO_2} = \frac{1 - N_{O^{2-}}}{3 - 2(\alpha + N_{O^{2-}})}. \quad (6.38)$$

Из уравнений Темкина (6.29)–(6.32), принимая во внимание, что в бинарной системе $N_{M^{2+}} = 1$, следует

$$\frac{1}{N_{SiO_2}} = \frac{1 - 2\alpha}{1 - a_{MO}} + 2. \quad (6.39)$$

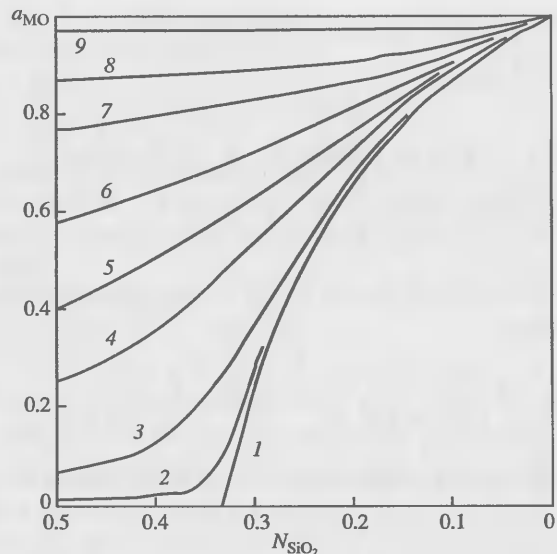


Рис. 6.3. Теоретические зависимости активности оксида металла в силикатных расплавах от мольной доли SiO_2 при $K_{(6.9)} = 0$ (1), 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1 (5), 2 (6), 5 (7), 10 (8), 50 (9)

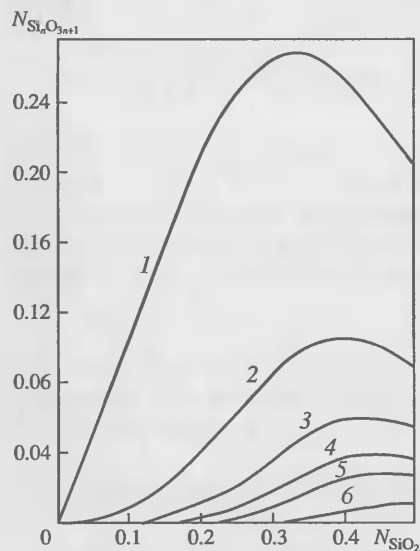


Рис. 6.4. Распределение анионов разного размера в зависимости от мольной доли SiO_2 при $K_{(6.9)} = 0.7$ и $n = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5) и 10 (6)

Выразим α из (6.32) и после подстановки и несложных преобразований получим уравнение, связывающее мольную долю SiO_2 в расплаве с активностью оксида металла и константой равновесия реакции (6.9)

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{(1 - a_{\text{MO}})[3a_{\text{MO}} + K_{(6.9)}(1 - a_{\text{MO}})]}{3a_{\text{MO}} + 2K_{(6.9)}(1 - a_{\text{MO}}) + 2(1 - a_{\text{MO}})[3a_{\text{MO}} + K_{(6.9)}(1 - a_{\text{MO}})]} \quad (6.40)$$

Зависимости a_{MO} от N_{SiO_2} , рассчитанные для различных значений $K_{(6.9)}$ приведены на рис. 6.3, а распределение анионов для $K_{(6.9)} = 0.7$ – на рис. 6.4. В соответствии с алгоритмом расчета мольных долей силикатных анионов, предложенным Уайтвеем с соавт. [Whiteway et al., 1970], полагается что, несмотря на то, что функциональность мономера > 2 , процесс поликонденсации идет по бифункциональному варианту, причем все свободные функциональные группы сохраняют постоянную реакционную способность. В результате среднечисленная степень полимеризации, при $f = 4$ равная

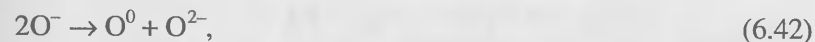
$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - 2\alpha}, \quad (6.41)$$

при $\alpha \rightarrow 0.5$ становится бесконечно большой величиной. Попытки скорректировать алгоритм, ограничив функциональность мономера [Анфилогов, 1973], или допустив самоконденсацию путем образования кольцевых анионов [Есин, 1974], нельзя признать успешными, поскольку они базируются на неприемлемом для силикатных систем принципе равной реакционной способности функциональных групп.

6.3. Модель Тупа и Самиса

Анионные равновесия в силикатных расплавах можно описать, используя лишь термодимические константы реакций оксидов металлов с кремнеземом. Такая модель была предложена Тупом и Самисом [Тоор, Samis, 1962].

Представим уравнение (6.3), описывающее равновесие между ионами кислорода в различных структурных позициях, в следующей форме:



где O^- – концевые, O^0 – мостиковые атомы кислорода, O^{2-} – свободные ионы, не входящие в тетраэдры SiO_4 . Константа равновесия реакции (6.42):

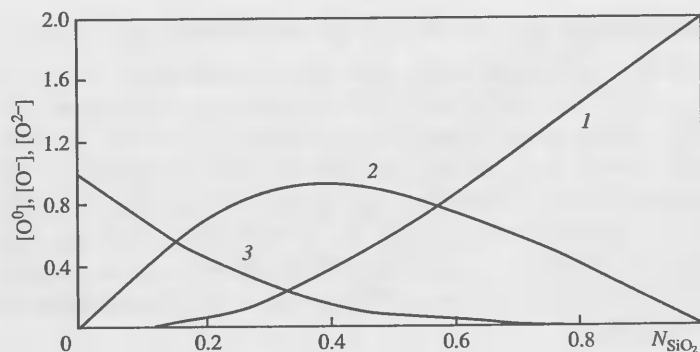
$$K_{(6.42)} = \frac{[\text{O}^0][\text{O}^{2-}]}{[\text{O}^-]^2}. \quad (6.43)$$

Туп и Самис предположили, что величина константы зависит только от типа катиона и температуры и не зависит от состава расплава. Согласно их модели, N_{SiO_2} молей SiO_2 и $(1 - N_{\text{SiO}_2})$ молей O^{2-} взаимодействуют с образованием силикатных анионов,

Таблица 6.1

Значения констант равновесия $K_{(6.42)}$ для различных бинарных силикатных систем

Система	$K_{(6.42)}$	Число соединений на фазовой диаграмме	$T, ^\circ\text{C}$
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	0.35	0	1100
$\text{FeO}-\text{SiO}_2$	0.17	1	1600
$\text{ZnO}-\text{SiO}_2$	0.06	1	1300
$\text{PbO}-\text{SiO}_2$	0.04	2	1100
$\text{CaO}-\text{SiO}_2$	0.0017	2	1600

Рис. 6.5. Изменение концентрации O^0 (1), O^- (2), O^{2-} (3) в зависимости от мольной доли SiO_2 при $K_{(6.42)} = 0.06$

причем часть O^{2-} остается в свободной форме. С учетом баланса зарядов между мольной долей SiO_2 и различными позициями ионов кислорода в анионах можно записать следующее уравнение:

$$2[\text{O}^0] + [\text{O}^-] = 4N_{\text{SiO}_2}, \quad (6.44)$$

где $4N_{\text{SiO}_2}$ – число связей кремния с кислородом. Тогда

$$[\text{O}^0] = \frac{4N_{\text{SiO}_2} - [\text{O}^-]}{2}. \quad (6.45)$$

Уравнение баланса масс в бинарных системах имеет вид

$$[\text{O}^{2-}] = 1 - N_{\text{SiO}_2} - \frac{[\text{O}^-]}{2} = \frac{2 - 2N_{\text{SiO}_2} - [\text{O}^-]}{2}. \quad (6.46)$$

Подставив (6.45) и (6.46) в (6.43), получим

$$K_{(6.42)} = \frac{(4N_{\text{SiO}_2} - [\text{O}^-])(2 - 2N_{\text{SiO}_2} - [\text{O}^-])}{4[\text{O}^-]^2}. \quad (6.46a)$$

По этому уравнению можно рассчитать концентрации $[\text{O}^-]$, $[\text{O}^{2-}]$ и $[\text{O}^0]$, если известна константа равновесия реакции (6.42). Результаты такого расчета для $K_{(6.42)} = 0.06$ приведены на рис. 6.5.

Чтобы определить константу равновесия и активности оксидов металлов в силикатных расплавах, Туп и Самис использовали величину изменения свободной энергии реакции:

$$\frac{\Delta G_T^{\text{оксид}}}{RT} = \ln K. \quad (6.47)$$

Константы равновесия реакции (6.42), рассчитанные по уравнению (6.46a) для бинарных силикатных расплавов, приведены в табл. 6.1. Полагая, что свободная энергия смешения компонентов силикатного расплава пропорциональна концентрации концевых атомов кислорода, можно получить следующее выражение для $\Delta G_T^{\text{смеш}}$:

$$\Delta G_T^{\text{смеш}} = \frac{\Delta G_T^{\text{оксид}}}{2} [\text{O}^-]. \quad (6.48)$$

Активность оксида металла Туп и Самис рассчитали по уравнению Гиббса–Дюгема

$$(1 - N_{\text{SiO}_2}) \lg a_{\text{O}^{2-}} + N_{\text{SiO}_2} \lg a_{\text{SiO}_2} = \frac{\Delta G_T^{\text{смеш}}}{RT} \quad (6.49)$$

в предположении, что активность оксида металла равна активности свободных ионов кислорода. С позиций термодинамики модель Тупа и Самиса корректна, но ограничена необходимостью использования для расчетов активности уравнения Гиббса–Дюгема. Применимость этого уравнения к силикатным расплавам сомнения не вызывает, однако входящая в него величина a_{SiO_2} имеет формальный характер. Ее нельзя определить экспериментально и, следовательно, модель не может быть проверена путем независимого определения активностей компонентов расплава.

6.4. Модель Претнара

Модель Тупа и Самиса получила дальнейшее развитие в работе Претнара [Pretnar, 1968], в которой феноменологический подход, основанный на принципах термодинамики растворов, дополнен определенными модельными представлениями о размерах и форме силикатных анионов. Одним из ключевых опреде-

лений Претнара, является определение степени полимеризации расплава, как отношения числа мостиковых атомов кислорода в расплаве к максимально возможному их числу при данном содержании SiO_2 :

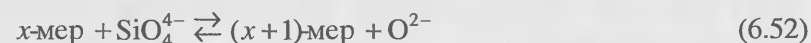
$$\alpha = \frac{\sum j_x n_x}{2n_{\text{SiO}_2}}, \quad (6.50)$$

где j_x – число мостиковых связей между тетраэдрами SiO_4 в x -мере; n_x – число молей x -мера; n_{SiO_2} – число молей SiO_2 в расплаве.

Общее число тетраэдров SiO_4 в расплаве

$$\sum_x x n_x = n_{\text{SiO}_2}. \quad (6.51)$$

Представив равновесие между анионами в форме



и выразив константу равновесия этой реакции через активности, Претнар получил следующее соотношение:

$$\frac{a_{x+1}}{a_x} = \frac{K a_1}{a_{\text{O}^{2-}}} = \beta. \quad (6.53)$$

Здесь a_x и a_{x+1} – активность x -мера и $(x+1)$ -мера соответственно, a_1 – активность аниона SiO_4^{4-} , $a_{\text{O}^{2-}}$ – активность ионов кислорода.

Соотношение (6.53) позволило Претнару использовать известное в химии полимеров предположение о том, что отношение активностей членов гомологического ряда равно отношению их концентраций,

$$\frac{a_{x+1}}{a_x} = \frac{n_{x+1}}{n_x} = \beta. \quad (6.54)$$

С учетом этого уравнения найдено

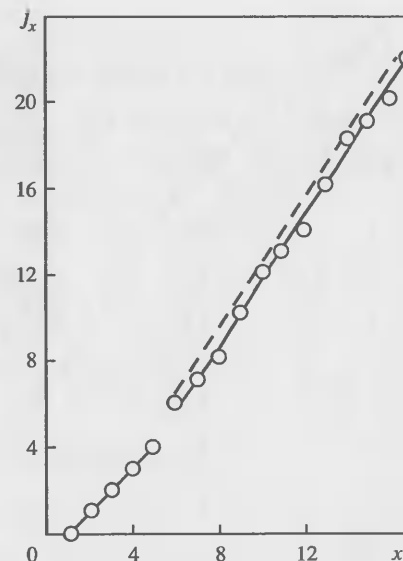
$$n_x = n_1 \beta^{(x-1)}. \quad (6.55)$$

Реакцию (6.52) можно записать в традиционной форме (см. (6.42)). Следующим шагом было установление связи между j_x и x . В линейных цепях эти параметры связаны уравнением

$$j_x = x - 1. \quad (6.56)$$

Чтобы перейти от цепных анионов к более сложным, Претнар ввел предположение о том, что в пределе система должна

Рис. 6.6. Соотношение размера силикатных анионов (x) и числа мостиковых связей (j_x) в x -мере



стремиться к сферическим анионам, для которых им получено следующее соотношение:

$$j_x = 2x - 3\sqrt{\frac{9\pi\sqrt{2}}{8}} x^{2/3} = \quad (6.57)$$

$$= 2x - 1.71x^{2/3}.$$

Формулы силикатных анионов и значения x и j_x приведены в табл. 6.2, а соотношения между этими параметрами – на рис. 6.6. В интервале $1 \leq x \leq 5$ сплошная линия построена по уравнению (6.56), при $x > 5$ штриховая линия построена по уравнению (6.57). Точками обозначены значения j_x для серии анионов, 10 членов которой приведены в табл. 6.2. Строение анионов определяется таким образом, чтобы выбранная последовательность в конечном итоге приводила к формированию элементов структуры кристобалита сферической формы. В ее основе лежат шестичленные кольца; трех- и четырехчленные кольца в расчет не принимаются. Незначительное отклонение штриховой линии от последовательности, приведенной в таблице, корректируется дополнительным членом, вводимым в уравнение (6.57), – сплошная линия на рис. 6.6:

$$j_x = 2x - 1.71x^{2/3} - 0.5. \quad (6.58)$$

Общая формула силикатных анионов может быть представлена как $\text{Si}_x \text{O}_{4x-j_x}^{(4x-2j_x)-}$. Подставив константу равновесия реакции (6.42) и определив число молей в этом выражении через j_x и n_x :

$$n_{\text{O}^0} = \sum j_x n_x,$$

$$n_{\text{O}^{2-}} = n_{\text{MO}} - \frac{n_{\text{O}^0}}{2}, \quad (6.59)$$

$$n_{\text{O}^-} = \sum (4x - 2j_x) n_x,$$

Таблица 6.2

Структурный ряд силикатных анионов с числом тетраэдров от 1 до 10

Число тетраэдров SiO ₄ в анионе (x)	Число связей между тетраэдрами	Формула аниона	Структура аниона
1	Нет	SiO ₄ ⁴⁻	Изолированный тетраэдр
2, 3, 4, 5	x - 1	Si _x O _{3x+1} ^{(2x+2)-}	Цепь
6	6	Si ₆ O ₁₈ ¹²⁻	Кольцо
7	7	Si ₇ O ₂₁ ¹⁴⁻	Кольцо с одним присоединенным тетраэдром
8	8	Si ₈ O ₂₄ ¹⁶⁻	Кольцо с двумя присоединенными тетраэдрами
9	9	Si ₉ O ₂₄ ¹⁶⁻	Два кольца с тремя общими тетраэдрами
10	12	Si ₁₀ O ₂₈ ¹⁶⁻	Симметрично расположенные анионы

Претнар получил следующее выражение для константы равновесия:

$$K_{(6.42)} = \frac{\alpha^2 + \alpha(n_{\text{MO}} / 2n_{\text{SiO}_2} - 1)}{4(1 - \alpha)^2}. \quad (6.60)$$

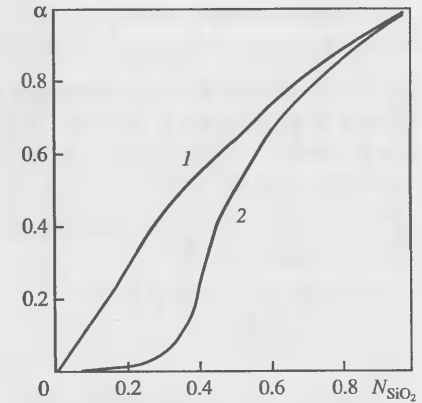
Из этого уравнения он нашел степень полимеризации

$$\alpha = \frac{1}{2 - 8K_{(6.42)}} \left[1 - \frac{n_{\text{MO}}}{2n_{\text{SiO}_2}} - 8K_{(6.42)} + \sqrt{1 + \frac{n_{\text{MO}}}{2n_{\text{SiO}_2}} \left(\frac{n_{\text{MO}}}{2n_{\text{SiO}_2}} + 16K_{(6.42)} - 2 \right)} \right]. \quad (6.61)$$

Необходимо учесть, что в бинарных расплавах

$$\frac{n_{\text{MO}}}{2n_{\text{SiO}_2}} = \frac{N_{\text{MO}}}{2n_{\text{SiO}_2}} = \frac{1 - N_{\text{SiO}_2}}{2N_{\text{SiO}_2}}. \quad (6.62)$$

Рис. 6.7. Зависимость степени полимеризации α от состава расплава при значениях константы равновесия 0.17 (1) и 0.0017 (2)



Зависимость α от содержания SiO₂ в расплаве для двух значений K приведена на рис. 6.7. Мы не будем рассматривать расчет параметров n_1 и β в выражении (6.55), тем более, что в общем случае он требует использования громоздких вычислений, приведем лишь окончательное уравнение, полученное Претнаром для α :

$$\alpha = 1 - 0.5(1 - \beta)^2 \left[1.71 \sum_x x \beta^{x-1} + 0.5(1 - \beta)^{-1} + 0.5\beta^4 + 0.191\beta^3 - 0.057\beta^2 - 0.214\beta - 0.210 \right]. \quad (6.63)$$

Основным недостатком модели Претнара является отсутствие алгоритма для расчета среднечисленной степени полимеризации. Последовательность анионов, приведенная в табл. 6.2, является умозрительной, и по существу служит для подбора величины β при расчете степени полимеризации.

6.5. Модель анионных равновесий Анфилогова–Бобылева

Наиболее простая феноменологическая модель анионных равновесий, в которой сочетаются основные преимущества модели Тупа и Самиса и модели Претнара, предложена Анфиловым и Бобылевым [Анфилов, Бобылев, 1980]. Процесс образования расплава из оксида металла и SiO₂ рассматривается как реакция деполимеризации SiO₂, обратная процессу (6.42),



Распределение атомов кислорода по различным позициям описывается уравнением баланса масс

$$(2n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{M}_x\text{O}}) - 2q - (n_{\text{M}_x\text{O}} - q) = 2n_{\text{SiO}_2} - q. \quad (6.65)$$

Первый член этого уравнения равен числу молей кислорода в расплаве. Число молей немостиковых атомов кислорода состав-

ляет $2q$. Вместе с тем q равно числу молей кислорода, перешедших от оксида металла к кремнию. Член $(n_{M_xO} - q)$ равен числу ионов кислорода, не вошедших в состав тетраэдров SiO_4 и оставшихся в расплаве в форме M_xO . Правая часть уравнения (6.65) дает число мостиковых атомов кислорода. Степень полимеризации, так же как и в модели Претнара, определяется как доля мостиковых атомов кислорода от максимально возможного числа таких атомов

$$\alpha = \frac{2n_{SiO_2} - q}{2n_{SiO_2}}. \quad (6.66)$$

Далее, аналогично подходу Мэссона с соавт. [Masson et al., 1970], вводится понятие среднего числа тетраэдров SiO_4 , приходящихся на один силикатный ион, которое определяется с помощью уравнения Флори (см. (6.17)).

Уравнение (6.17) применимо только к бифункциональной поликонденсации, но, как было показано выше (см. разд. 6.1), несмотря на полифункциональность мономера SiO_4^{4-} и более сложных анионов, процесс поликонденсации в силикатных расплавах развивается по бифункциональному варианту. Подставив α из (6.17) в (6.66), получим:

$$q = \frac{2n_{SiO_2}}{\bar{X}_n}. \quad (6.67)$$

Принципиально новым и наиболее важным положением рассматриваемой модели является интерпретация активности оксида металла как его концентрации в свободной форме. Справедливость такой интерпретации наглядно можно показать на примере систем, для которых константа равновесия реакции (6.64) достаточно велика, как например, для системы $CaO-SiO_2$ ($K_{(6.64)} \approx 500$). Возьмем расплав $CaO-SiO_2$ с содержанием 20 мол. % SiO_2 . При большой величине $K_{(6.64)}$ весь кремнезем будет деполимеризован и израсходован на образование анионов SiO_4^{4-} , концентрацию которых можно представить в форме Ca_2SiO_4 . При этом образуется 0.2 моль Ca_2SiO_4 , на что потребуется 0.4 моль CaO . В результате, после взаимодействия SiO_2 с CaO в расплаве останется 0.4 моль свободного оксида кальция и образуется 0.2 моль Ca_2SiO_4 . Мольная доля свободного CaO будет

$$N_{CaO}^{cb} = \frac{0.4}{0.2 + 0.4} = 0.67. \quad (6.68)$$

Рис. 6.8. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) зависимости концентрации CaO в свободной форме от содержания CaO в расплавах системы $CaO-SiO_2$

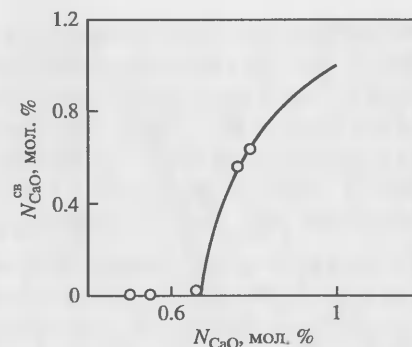
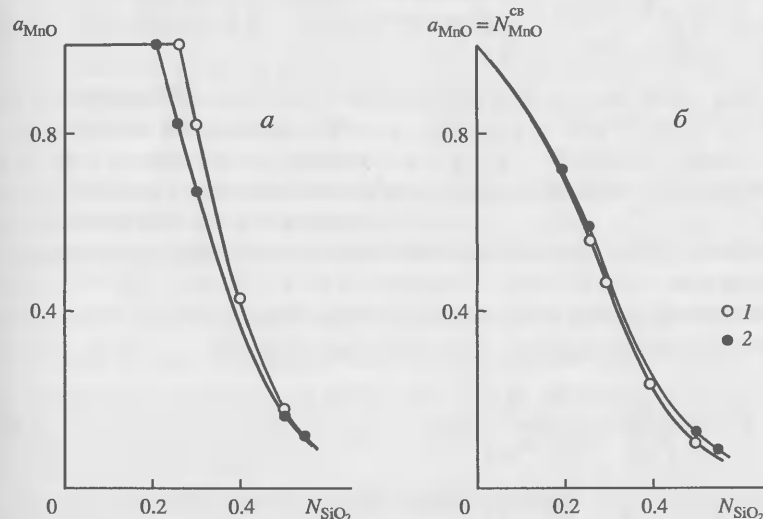


Рис. 6.9. Активность MnO в системе $MnO-SiO_2$ при температурах 1500 (1) и 1600 °C (2) по данным [Abraham et al., 1960] (a), а также пересчитанная к стандартному состоянию чистого расплавленного оксида металла при тех же температурах (б)



При содержании SiO_2 33.3 мол. % весь оксид кальция израсходуется на образование ионов SiO_4^{4-} и мольная доля свободного оксида (N_{CaO}^{cb}) будет равна нулю. Рассчитанная таким образом зависимость концентрации оксида кальция в свободной форме и величины активности CaO , определенные экспериментально, хорошо согласуются между собой (рис. 6.8). Согласно нашему определению, активность оксида металла в расплаве

$$a_{M_xO} = N_{M_xO}^{cb} = \frac{n_{M_xO} - q}{n_{M_xO} - q + n_{SiO_2} / \bar{X}_n}. \quad (6.69)$$

Необходимо иметь в виду, что равенство (6.69) соблюдается только в том случае, если в качестве стандартного состояния, при котором $a_{M_xO} = 1$, выбран чистый расплавленный оксид

металла. Это хорошо видно на примере системы MnO-SiO_2 (рис. 6.9, а). В качестве стандартного состояния выбран расплав в точке ликвидуса при соответствующей исследуемой изотерме [Abraham et al., 1960]. Чтобы перейти к состоянию чистого расплавленного MnO мы использовали зависимость активности PbO в системе PbO-SiO_2 . При содержании оксида металла в расплаве $N_{\text{MxO}} > 0.7$ активности оксидов в системах с различными катионами близки и практически не зависят от температуры. Поэтому с достаточной точностью можно считать $a_{\text{MnO}} = a_{\text{PbO}}$. Для составов, принятых в работе [Abraham et al., 1960] в качестве стандартных при $T = 1500$ и 1650 °C ($N_{\text{MnO}} = 0.74$ и 0.805 соответственно), эти величины равны: $a_{\text{PbO}}^{1500} = 0.559$, $a_{\text{PbO}}^{1650} = 0.715$.

Для того чтобы от активностей MnO , определенных в этой работе, перейти к значениям, соответствующим стандартному состоянию чистого оксида марганца, достаточно умножить экспериментальные значения a_{MnO} на 0.559 при $T = 1500$ °C и на 0.715 при $T = 1650$ °C. Экспериментальные значения a_{MnO} , пересчитанные к единому стандартному состоянию, приведены на рис. 6.9.

Комбинируя уравнения (6.67) и (6.69), после несложных преобразований можно получить соотношение

$$\bar{X}_n = \frac{2N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{MO}}^{\text{cb}} N_{\text{SiO}_2}}{N_{\text{MO}} - N_{\text{MO}}^{\text{cb}} N_{\text{MO}}}, \quad (6.70)$$

в котором $\bar{X}_n$ – среднее число тетраэдров SiO_4 в силикатных анионах выражено через N_{SiO_2} и $N_{\text{MO}}^{\text{cb}}$.

Константа равновесия реакции (6.64)

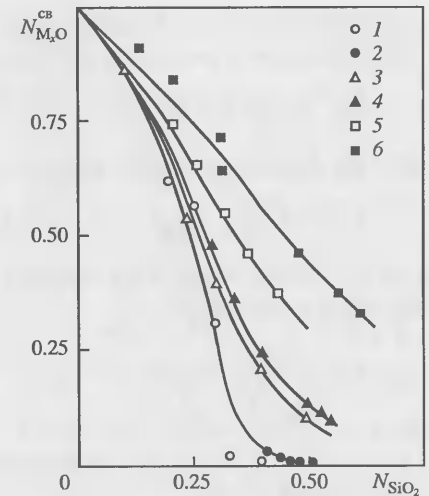
$$K_{(6.64)} = \frac{4q^2}{(n_{\text{MxO}} - q)(2n_{\text{SiO}_2} - q)}. \quad (6.71)$$

Решив совместно уравнения (6.67) и (6.69), можно выразить $\bar{X}_n$ и q через мольные доли SiO_2 , MxO и мольную долю оксида металла, находящегося в свободной форме. Подставив найденное таким образом выражение для q в уравнение (6.71), получим

$$K_{(6.64)} = 8N_{\text{MxO}}(1 - N_{\text{MxO}}^{\text{cb}}) \left[N_{\text{SiO}_2}(2 - N_{\text{MxO}}^{\text{cb}}) - N_{\text{MxO}}(1 - N_{\text{SiO}_2}) \times \right. \\ \left. \times (1 - N_{\text{MxO}}^{\text{cb}}) + 2N_{\text{MxO}}(1 - N_{\text{MxO}}^{\text{cb}}) \right]^{-1}. \quad (6.72)$$

Рис. 6.10. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости концентрации свободного оксида от состава расплавов в двойных системах

Система: 1, 2 – CaO-SiO_2 , $K = 500$; 3 – PbO-SiO_2 , $K = 52$; 4 – MnO-SiO_2 , $K = 46.6$; 5 – FeO-SiO_2 , $K = 12.6$; 6 – SnO-SiO_2 , $K = 5.2$



По этому уравнению можно рассчитать константу равновесия, если имеются экспериментальные данные по активности оксида металла в расплаве. Оно полностью аналогично уравнению Претнара [Pretnar, 1968], но его вывод сделан без каких-либо умозрительных предположений о размерах и форме силикатных анионов.

Возможно решение и обратной задачи: зная константу равновесия K или рассчитав ее с использованием термических данных, можно описать зависимость активности оксида металла от состава расплава. Сравнение рассчитанных значений $N_{\text{MxO}}^{\text{cb}} = a_{\text{MO}}$ для бинарных систем CaO-SiO_2 , PbO-SiO_2 , MnO-SiO_2 , FeO-SiO_2 (рис. 6.10) показало их хорошее согласие, что свидетельствует о корректности модели.

Приложение теории анионных равновесий для анализа многокомпонентных расплавов – более сложная задача. Для расчета активностей оксидов в таких системах нами предложен метод расчета индивидуальных констант равновесия реакции (6.64) [Бобылев, Анфилов, 1986а]:

$$K_{(6.64)_1} = \frac{4q_1^2}{(2\beta_1 n_{\text{SiO}_2} - q_1)(n_1 - q_1)}, \\ K_{(6.64)_2} = \frac{4q_2^2}{(2\beta_2 n_{\text{SiO}_2} - q_2)(n_2 - q_2)}, \\ K_{(6.64)_i} = \frac{4q_i^2}{(2\beta_i n_{\text{SiO}_2} - q_i)(n - q_i)}. \quad (6.73)$$

Здесь q_i – число молей кислорода, перешедших от оксида металла i -го сорта к кремнезему, n_i – число молей оксида металла i -го сорта в расплаве, β_i – доля мостиковых атомов кислорода, разорванных q_i атомами кислорода оксида i -го сорта.

Изменение свободной энергии при образовании многокомпонентного расплава можно представить в виде суммы

$$\Delta G^\circ = \beta_1 \Delta G_1^\circ + \beta_2 \Delta G_2^\circ + \dots + \beta_i \Delta G_i^\circ. \quad (6.74)$$

Эту же величину можно выразить иначе

$$\Delta G^\circ = \delta_1 \Delta G_1^\circ + \delta_2 \Delta G_2^\circ + \dots + \delta_i \Delta G_i^\circ, \quad (6.75)$$

где δ_i — доля концевых атомов, образованных за счет оксида металла i -го типа,

$$\delta_i = \frac{2q_i}{\sum 2q_i} = \frac{q_i}{\sum q_i}. \quad (6.76)$$

Поскольку $\delta_i = \beta_i$, то уравнения (6.73) можно переписать в следующей форме:

$$K_{(6.64)_1} = \frac{4q_1^2}{(q_1 / \sum q_i 2n_{\text{SiO}_2} - q_1)(n_1 - q_1)},$$

$$K_{(6.64)_2} = \frac{4q_2^2}{(q_2 / \sum q_i 2n_{\text{SiO}_2} - q_2)(n_2 - q_2)}, \quad (6.77)$$

$$K_{(6.64)_i} = \frac{4q_i^2}{(q_i / \sum q_i 2n_{\text{SiO}_2} - q_i)(n_i - q_i)}.$$

Отметим, что константы равновесия в системе уравнений (6.77) имеют те же значения, что и в соответствующих бинарных системах. Поэтому неизвестными являются только величины q_i , число которых равно числу уравнений.

Концентрации оксидов металлов в свободной форме рассчитывают по определительным уравнениям, аналогичным уравнению (6.69):

$$N_1^{\text{CB}} = \frac{n_1 - q_1}{\sum (n_i - q_i) + n_p}$$

$$N_2^{\text{CB}} = \frac{n_2 - q_2}{\sum (n_i - q_i) + n_p}$$

$$N_i^{\text{CB}} = \frac{n_i - q_i}{\sum (n_i - q_i) + n_p} \quad (6.78)$$

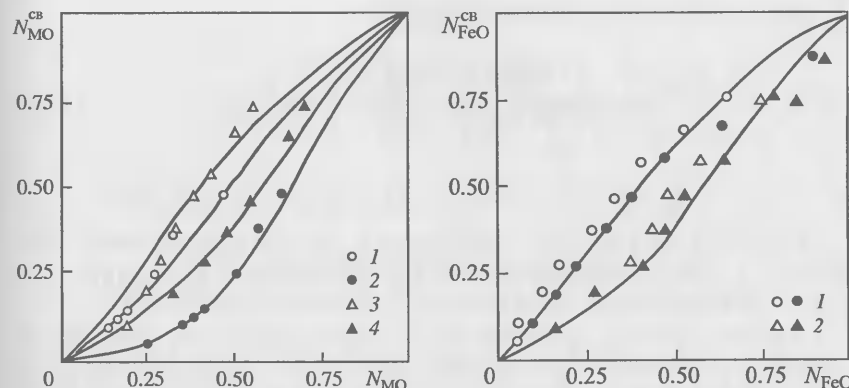


Рис. 6.11. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости концентрации свободного оксида от состава расплава

Расплав: 1 — 0.5CaO–0.5SiO₂–MnO; 2 — 0.2CaO–0.8SiO₂–MnO₂; 3 — 0.5CaO–0.5SiO₂–FeO; 4 — 0.2CaO–0.8SiO₂–FeO

Рис. 6.12. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости концентрации свободного "FeO" от состава расплавов системы MgO–"FeO"–SiO₂ при $T = 2173$ (темные точки) и 1873 К (светлые точки)

Расплав: 1 — 0.5MgO–0.5SiO₂–"FeO"; 2 — 0.2MgO–0.8SiO₂–"FeO"

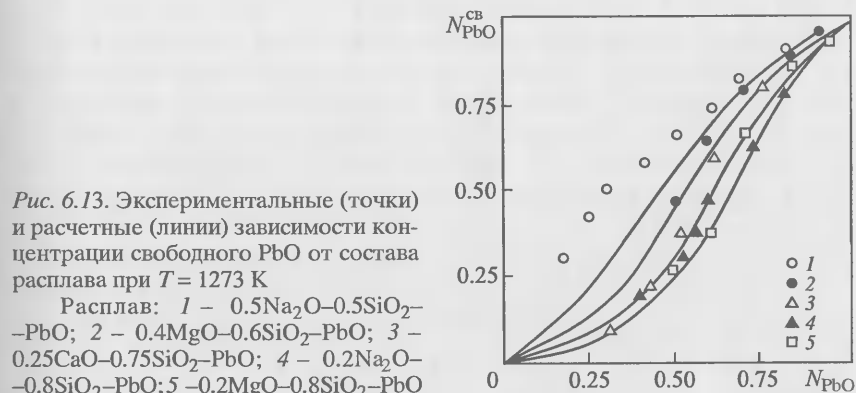


Рис. 6.13. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости концентрации свободного PbO от состава расплава при $T = 1273$ К

Расплав: 1 — 0.5Na₂O–0.5SiO₂–PbO; 2 — 0.4MgO–0.6SiO₂–PbO; 3 — 0.25CaO–0.75SiO₂–PbO; 4 — 0.2Na₂O–0.8SiO₂–PbO; 5 — 0.2MgO–0.8SiO₂–PbO

Число молей силикатных анионов (n_p) в этих уравнениях определяется следующим выражением [Бобылев, Анфилов, 1986а]:

$$n_p = \sum \frac{q_i}{2}. \quad (6.79)$$

Подставив в уравнение (6.70) вместо $N_{\text{MO}}^{\text{CB}}$ сумму $\sum N_{\text{MO}}^{\text{CB}}$ и заменив N_{MO} на $(1 - N_{\text{SiO}_2})$, получим следующее выражение для

$\bar{X}_n$ для многокомпонентных систем:

$$\bar{X}_n = \frac{N_{\text{SiO}_2} (2 - \sum N_{\text{MO}}^{\text{cb}})}{(1 - N_{\text{SiO}_2}) (1 - \sum N_{\text{MO}}^{\text{cb}})} = \frac{N_{\text{SiO}_2} (1 + N_p)}{N_p (1 - N_{\text{SiO}_2})}, \quad (6.80)$$

где $N_p = (1 - \sum N_{\text{MO}}^{\text{cb}})$ – мольная доля силикатных анионов.

Результаты расчета активностей оксидов в тройных системах, а также экспериментальные данные приведены на рис. 6.11–6.13.

Таким образом, предложенная теория анионных равновесий позволяет с единых позиций подойти к описанию физико-химических свойств силикатных расплавов любого состава. При этом теория не содержит никаких предположений о размерах и форме анионов и не опирается на какие-либо априорные положения. Важным является факт согласованности констант равновесия в бинарных и многокомпонентных системах. Ниже мы покажем, что это условие распространяется и на парциальные вклады компонентов в такие свойства многокомпонентных систем, как плотность, поверхностное натяжение, молярная рефракция и др.

ТЕРМОДИНАМИКА СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

7.1. Взаимодействие компонентов при образовании силикатных расплавов

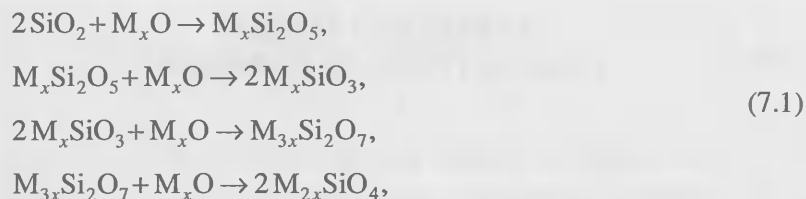
Компонентами силикатного расплава традиционно считают входящие в его состав оксиды металлов и кремнезем. При образовании из этих компонентов гомогенного силикатного расплава принципиально возможны следующие крайние варианты:

1. Компоненты растворяются практически без взаимодействия, образуя идеальную смесь жидких оксидов.
2. Компоненты активно взаимодействуют друг с другом с образованием новых химических связей, в результате чего в расплаве возникают новые химические соединения.

В первом случае для термодинамического описания силикатных расплавов можно использовать различные модели термодинамики растворов. Во втором случае образование раствора можно условно разделить на два этапа: сначала происходит химическое взаимодействие компонентов с образованием новых частиц, затем новые частицы и остатки непрореагировавших компонентов образуют гомогенный раствор. Если в качестве компонентов этого раствора берут оксиды металлов и SiO_2 , то в энтальпию и свободную энергию раствора существенный вклад вносят энтальпия и свободная энергия химического взаимодействия компонентов. Применение различных моделей термодинамики растворов без поправок на эти параметры принципиально возможно, но отклонения от идеальности при образовании таких растворов настолько велики, что ни одна из существующих моделей не в состоянии их описать.

Результаты изучения структуры силикатных расплавов и стекол, рассмотренные в главе 1, свидетельствуют о том, что при образовании силикатного расплава из оксидов металла и SiO_2 реализуется вариант с сильным химическим взаимодействием, суть которого заключается в разрыве мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с образованием на их месте двух концевых атомов

кислорода. Этот процесс можно представить как серию реакций



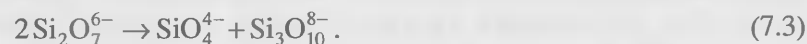
или в виде интегральной реакции (6.64).

Изменение свободной энергии при замене одного моля связей =Si-O-Si= на два моля связей $\text{Si-O}_\text{к}$ можно рассчитать по величине $\Delta G_{\text{пл}}^{\text{оксид}}$ – изменению свободной энергии образования силиката из оксида металла и SiO_2 при температуре ликвидуса, когда выполняется условие равенства химических потенциалов силиката в твердом и в расплавленном состояниях. Для этого $\Delta G_{\text{пл}}^{\text{оксид}}$ необходимо нормировать на один моль связей =Si-O-Si= , разрывающихся при образовании силиката.

Особенности взаимодействия оксида металла с кремнеземом удобно рассмотреть на примере расплава $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Первый этап процесса характеризуется изменением свободной энергии системы, равной $\Delta G_T^{\text{оксид}}$ реакции



При температуре ликвидуса она составляет -252.8 кДж/моль [Бобылев, Анфилов, 1980б]. После завершения процесса в расплаве могут возникнуть две принципиально различные ситуации. 1. В расплаве могут присутствовать анионы только одного типа ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$). 2. Часть анионов $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ может диспропорционировать с образованием SiO_4^{4-} и анионов, более сложных, чем $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, например



Первая ситуация маловероятна вследствие минимальной энтропии моноанионной системы. Во втором варианте заметный вклад в свободную энергию вносит энтропийная составляющая, равная $T\Delta S_{\text{см}}$, где $\Delta S_{\text{см}}$ – энтропия смешения анионов. Реакцию (7.3) в первом приближении можно представить в следующем виде:



Изменение свободной энергии в реакции (7.4), рассчитанное по данным [Бобылев, Анфилов, 1980б], составляет $+56.7$ кДж/моль, т.е. процесс диспропорционирования анионов сопровождается возрастанием свободной энергии системы, которое компенсируется возрастанием энтропии. В суммарное изменение свободной энергии при образовании силикатного расплава из оксидов металлов и SiO_2 вносят вклады следующие составляющие:

$$\Delta G_T^{\text{расп}} = \Delta G_T^{\text{оксид}} + \Delta G_T^{\text{дисп}} + \Delta G_T^{\text{см}}, \quad (7.5)$$

где $\Delta G_T^{\text{оксид}}$ – свободная энергия образования силиката из оксидов; $\Delta G_T^{\text{дисп}}$ – свободная энергия диспропорционирования; $\Delta G_T^{\text{см}} = T\Delta S^{\text{см}}$ – свободная энергия смешения анионов.

Степень диспропорционирования и, соответственно, величина дисперсии распределения анионов или тетраэдров SiO_4 с различным числом концевых и мостиковых атомов кислорода зависит от $\Delta G_T^{\text{дисп}}$ и, очевидно, будет тем меньше, чем больше $\Delta G_T^{\text{дисп}}$. Такая зависимость подтверждена исследованиями щелочносиликатных стекол методом спектроскопии КР и ЯМР. В системах $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ величина $\Delta G_T^{\text{дисп}}$ растет от лития к калию и в этом же направлении уменьшается дисперсия распределения тетраэдров SiO_4 разного типа.

7.2. Термохимия силикатных расплавов

Свободная энергия образования одного моля расплава при полном завершении процесса химического взаимодействия оксида металла с кремнеземом определяется уравнением (7.5). Если константа равновесия реакции (6.64) мала, то в расплаве остаются избыточный оксид металла и часть непрореагировавших мостиковых атомов кислорода. Поэтому в общем случае уравнение (7.5) можно записать в следующем виде:

$$\Delta G_T^{\text{расп}} = \Delta G_T^{\text{обр}} + (\Delta G_T^{\text{см}} + \Delta G_T^{\text{дисп}}) - \Delta G_T^{f, \text{M}_x\text{O}} N_{\text{M}_x\text{O}}^{\text{св}} - \Delta G_T^{f, \text{SiO}_2} N_{\text{SiO}_2}^{\text{ост}}, \quad (7.6)$$

где $\Delta G_T^{f, \text{M}_x\text{O}}$ и $\Delta G_T^{f, \text{SiO}_2}$ – свободные энергии образования расплава M_xO и SiO_2 , $N_{\text{M}_x\text{O}}^{\text{св}}$ и $N_{\text{SiO}_2}^{\text{ост}}$ – мольные доли избыточного оксида металла и непрореагировавшего SiO_2 . Сумму, заключенную в скобки, можно определить как интегральную величину свободной энергии смешения.

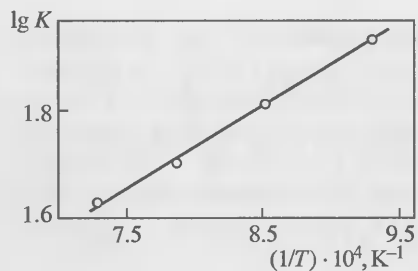


Рис. 7.1. Зависимость константы равновесия реакции от температуры для системы PbO–SiO₂

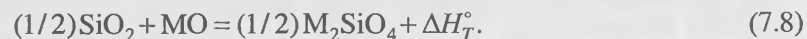
Используя уравнение свободной энергии образования расплава и уравнение (6.72) для константы равновесия реакции (6.64), можно рассчитать зависимость концентрации оксида

металла от состава расплава или решить обратную задачу: по величине активности оксида металла, определенной экспериментально, рассчитать константу равновесия и свободную энергию образования расплава.

Для расчета термодимических констант силикатных расплавов необходимо знать зависимость константы равновесия реакции (6.64) от температуры. К сожалению, необходимые для этого данные имеются только для системы PbO–SiO₂, в которой активности оксида свинца, равные концентрации PbO в свободной форме, определены в интервале от 850 до 1050 °C [Shridhar, Jeffes, 1967]. Зависимость константы равновесия, рассчитанной по уравнению (6.72), от температуры представлена на рис. 7.1. По приведенным данным можно найти значения ΔG° и ΔH° , а также изменение энтропии при образовании расплава

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}. \quad (7.7)$$

Для расплава, имеющего состав ортосиликата, реакцию (6.64) можно записать в следующей форме:



Отсюда следует, что величина, равная $2\Delta H^\circ$, соответствует изменению энтальпии при образовании одного моля ортосиликата из оксидов MO и SiO₂. Аналогичное уравнение можно записать для мета- и дисиликата. Используя данные по теплоемкости силикатов и оксидов [Наумов и др., 1971; Рузинов, Гуляницкий, 1975; Рябин и др., 1977] и определив ΔH° реакции (7.8) по температурной зависимости константы равновесия, мы рассчитали энтальпии образования силикатов свинца из оксидов при 296.15 K, а затем по уравнению (7.5) нашли соответствующие энтальпии их образования из элементов. Полученные

Таблица 7.1

Результаты расчета термодимических констант

Соединение	$-\Delta H_{298,15}^\circ$, ккал/моль		$-\Delta G_{298,15}^\circ$, ккал/моль		Литература*
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	
Li ₂ SiO ₃	390.0	388.8	368.3	366.9	[1]
Na ₄ SiO ₄	508.1	507.4	476.6	477.6	[2]
Na ₆ Si ₂ O ₇	874	873.6	—	—	[1]
Na ₂ SiO ₃	368.7	371.4	346.6	345.5	[1, 3]
Na ₂ Si ₂ O ₅	1150	1154	1100	1086.3	[3, 4]
Na ₂ Si ₃ O ₇	809.7	802.5	762.2	750.7	[1]
K ₄ SiO ₄	496.4	512.8	—	—	[5]
K ₂ SiO ₃	364	364.1	337.5	342.9	[3, 4]
K ₂ Si ₂ O ₅	580	579.6	559	545.8	[3, 4]
K ₂ Si ₄ O ₉	1029	1010.6	975.4	951.6	[4]
Ca ₂ SiO ₄	554	556.9	526.1	530.8	[5]
Ca ₃ Si ₂ O ₇	945.6	943.2	897.9	897.7	[5]
CaSiO ₃	382.7	386.2	370.0	366.9	[5]
Pb ₂ SiO ₄	329.3	335.6	302.6	310.3	[1, 5]
PbSiO ₃	271.9	275.5	253.0	256.6	[5]
Mn ₂ SiO ₄	413.7	409.3	390	387.6	[5]
MnSiO ₃	315.6	312.4	296.5	295.2	[5]

* [1] – [Рузинов, Гуляницкий, 1975]; [2] – [Рябин и др., 1977]; [3] – [Армок, 1965]; [4] – [Варятин и др., 1965]; [5] – [Наумов и др., 1971].

результаты, а также справочные данные приведены в табл. 7.1. Константы равновесия имели следующие значения:

Система	Li ₂ O–SiO ₂	Na ₂ O–SiO ₂	K ₂ O–SiO ₂	CaO–SiO ₂	PbO–SiO ₂	MnO–SiO ₂
K	5 · 10 ⁴	2.8 · 10 ⁶	1.7 · 10 ⁸	498	52.4	14.8
T, K	1473	1473	1873	1873	1373	1873

При расчете энтальпий образования силикатов других металлов, мы предположили, что изменение энтропии реакции, полученное для ортосиликата свинца, справедливо и для реакций в других системах, т.е. замена одного металла в силикате на другой не должна вносить существенных изменений в энтропию реакции образования силиката. Полученные результаты для энтальпий образования силикатов лития, натрия, калия, кальция и марганца также приведены в табл. 7.1. Чтобы не учитывать эффектов плавления, сравнение старались проводить с термодимическими данными для стеклообразных силикатов. Среднее

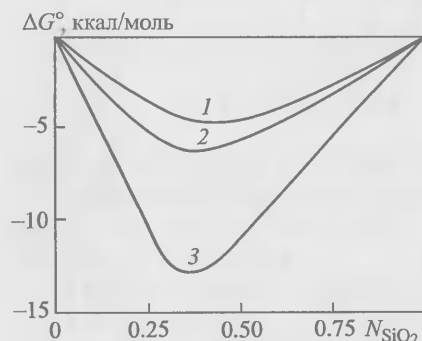


Рис. 7.2. Зависимость свободной энергии образования силикатных расплавов от состава в системах MnO-SiO₂ (1), PbO-SiO₂ (2) и CaO-SiO₂ (3)

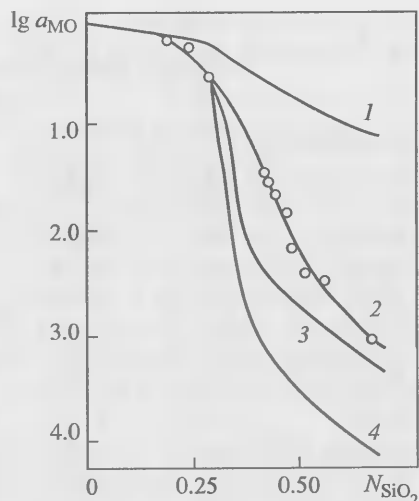


Рис. 7.3. Зависимость активности MO от состава расплавов в системах MgO-SiO₂ (1), CaO-SiO₂ (2), SrO-SiO₂ (3) и BaO-SiO₂ (4)

отклонение рассчитанных нами значений от справочных данных составляет 0.8% для ΔH° и 1.0% для ΔG° . Удовлетворительное согласие найденных значений со справочными данными указывает на связь между термохимическими константами силикатов и полимерными равновесиями в соответствующих расплавах.

Результаты расчетов ΔG° для некоторых бинарных силикатных расплавов в зависимости от состава представлены на рис. 7.2 [Бобылев, Анфилов, 19806]. Видно, что устойчивость силикатов зависит от типа катиона-модификатора. Это подтверждено при сравнении фазовых диаграмм бинарных систем: количество устойчивых соединений в них также сильно зависит от типа катиона-модификатора [Есин, 1974].

С помощью уравнений (6.72), (7.7), (7.8) можно провести обратный расчет в бинарных системах, т.е. по значениям энтальпий образования силикатов и оксидов можно определить константу равновесия реакции деполимеризации для соответствующей системы, а по ней – зависимость активности оксида металла от состава расплава. Результаты такого расчета для систем CaO-SiO₂, MgO-SiO₂, SrO-SiO₂ и BaO-SiO₂, а также экспериментальные данные по активностям CaO в системе CaO-SiO₂ [Куликов, 1969] представлены на рис. 7.3. Активность M₂O при фиксированном содержании SiO₂ в системах оксид щелочного металла – кремнезем убывает с увеличением радиуса катиона в

ряду Li-Na-K [Charles, 1967]. Это подтверждают данные, приведенные на рис. 7.3.

Зная энтальпии образования тройных силикатных соединений, можно аналогичным образом найти суммарную активность оксидов-модификаторов в соответствующей тройной системе и, если известна зависимость активности от состава одного из оксидов, получить активность для другого.

Следует отметить, что предложенный метод расчета – весьма приближенный, так как не учитывает эффектов плавления. Тем не менее, используя этот метод, можно получить количественные результаты и сделать вывод о том, что полимерные равновесия в силикатных расплавах тесно связаны с термодинамическими характеристиками силикатных фаз [Есин, 1979]. Преимущество использования для расчетов константы равновесия реакции (6.64) перед другими упомянутыми выше методами заключается в том, что уравнение (6.64) учитывает и описывает взаимодействие между компонентами расплава, не требует использования активностей SiO₂ и не накладывает условия атермичности силикатных расплавов. Последнее условие для силикатных расплавов неверно в принципе, так как при растворении оксида металла всегда происходит деструкция сетки SiO₂, сопровождающаяся выделением значительного количества энергии.

7.3. Применение теории идеальных ассоциированных растворов к силикатным расплавам

Рассмотренные выше представления о характере взаимодействия оксидов металлов с SiO₂ при образовании силикатных расплавов позволяют применить к ним аппарат теории идеальных ассоциированных растворов [Пригожин, Дефей, 1966]. Сущность этой теории заключается в том, что, если в системах с сильными взаимодействиями удастся выделить вклады этих взаимодействий в энтальпию и свободную энергию смешения, то образование раствора между продуктами взаимодействия и непрореагировавшими исходными компонентами может происходить по законам идеальных или атермических растворов. Другими словами, если раствор представляет собой смесь мономеров и устойчивых комплексов или ассоциатов, и термические параметры образования этих комплексов можно рассчитать, то к такому раствору применима теория идеальных ассоциированных растворов. В силикатных расплавах в качестве исходных

"мономерных" частиц можно рассматривать "молекулы" оксида металла M_2O или MO и SiO_2 , а в качестве комплексов – "молекулы" из $MO \cdot xSiO_2$.

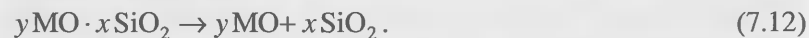
Рассмотрим ассоциированный раствор MO и SiO_2 в общем виде. Известно, что расплавленные оксиды-модификаторы представляют собой неассоциированные жидкости. Учитывая это, число молей компонентов бинарного расплава можно выразить следующим образом:

$$n_{MO} = n'_{MO} + \sum_x \sum_y n_{xy}, \quad (7.9)$$

$$n_{SiO_2} = \sum_x n_x + \sum_y \sum_x n_{xy}, \quad (7.10)$$

где n'_{MO} – число молей оксида-модификатора в свободной форме или, что то же самое, число молей мономеров MO ; n_{xy} – число молей силикатных полимерных комплексов $yMO \cdot xSiO_2$; n_x – число молей комплексов $(SiO_2)_x$ в свободной форме.

В рассматриваемой системе могут протекать следующие реакции:



Выведем выражения для коэффициентов активности компонентов методом, описанным Пригожиным и Дефеем. Введем следующие обозначения: $\mu_{(SiO_2)_x}$ и $\mu_{yMO \cdot xSiO_2}$ – соответственно химические потенциалы комплексов кремнезема и силикатных комплексов, μ_{SiO_2} и μ_{MO} – химические потенциалы компонентов расплава. При химическом равновесии должны соблюдаться следующие условия:

$$\mu_{(SiO_2)_x} = x\mu_{(SiO_2)1}, \quad (7.13)$$

$$\mu_{yMO \cdot xSiO_2} = y\mu_{(MO)1} + x\mu_{(SiO_2)1}, \quad (7.14)$$

где $\mu_{(MO)1}$ и $\mu_{(SiO_2)1}$ – химические потенциалы мономеров MO и SiO_2 . Полный дифференциал δG , если рассматривать расплав как смесь различных комплексов, с учетом (7.10), (7.11), (7.14) выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta G &= \sum \mu_{(SiO_2)_x} \delta n_x + \mu_{(MO)1} \delta n'_{MO} + \sum \sum \mu_{yMO \cdot xSiO_2} \delta n_{xy} = \\ &= \mu_{(SiO_2)1} \sum x \delta n_x + \mu_{(SiO_2)1} \sum \sum x \delta n_{xy} + \mu_{(MO)1} \delta n'_{MO} + \\ &+ \mu_{(MO)1} \sum \sum y \delta n_{xy} = \mu_{(SiO_2)1} \delta n_{SiO_2} + \mu_{(MO)1} \delta n_{MO}. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Вместе с тем можно записать

$$\delta G = \mu_{SiO_2} \delta n_{SiO_2} + \mu_{MO} \delta n_{MO}. \quad (7.16)$$

Отсюда вытекает, что химические потенциалы мономеров равны химическим потенциалам соответствующих компонентов

$$\mu_{SiO_2} = \mu_{(SiO_2)1}, \quad \mu_{MO} = \mu_{(MO)1}. \quad (7.17)$$

Этот вывод основан на единственном допущении о том, что комплексы находятся в термодинамическом равновесии друг с другом [Пригожин, Дефей, 1966].

При условии идеального смешения комплексов, химические потенциалы мономеров MO и SiO_2 определяются следующими уравнениями:

$$\mu_{(MO)1} = \mu_{(MO)1}^\circ + RT \ln N'_{MO}, \quad (7.18)$$

$$\mu_{(SiO_2)1} = \mu_{(SiO_2)1}^\circ + RT \ln N'_{SiO_2}, \quad (7.19)$$

где N'_{MO} и N'_{SiO_2} – эффективные молярные доли мономеров

$$N'_{MO} = \frac{n'_{MO}}{n'_{MO} + \sum n_x + \sum \sum n_{xy}}, \quad (7.20)$$

$$N'_{SiO_2} = \frac{n'_{SiO_2}}{n'_{MO} + \sum n_x + \sum \sum n_{xy}}. \quad (7.21)$$

Из равенств (7.17) следует, что

$$\mu_{MO}^\circ + RT \ln N_{MO} \cdot \gamma_{MO} = \mu_{(MO)1}^\circ + RT \ln N'_{MO}, \quad (7.22)$$

$$\mu_{SiO_2}^\circ + RT \ln N_{SiO_2} \cdot \gamma_{SiO_2} = \mu_{(SiO_2)1}^\circ + RT \ln N'_{SiO_2},$$

откуда

$$\gamma_{MO} = \frac{N'_{MO}}{N_{MO}} \exp \left(\frac{\mu_{(MO)1}^\circ - \mu_{MO}^\circ}{RT} \right), \quad (7.23)$$

$$\gamma_{SiO_2} = \frac{N'_{SiO_2}}{N_{SiO_2}} \exp \left(\frac{\mu_{(SiO_2)1}^\circ - \mu_{SiO_2}^\circ}{RT} \right). \quad (7.24)$$

При $N_{MO} \rightarrow 1$ значение N'_{MO} стремится к определенному пределу N_{MO}° – молярной доле мономеров MO в чистом расплавленном оксиде металла, а $\gamma_{MO} \rightarrow 1$. Поэтому

$$N_{MO}^\circ = \exp \left(-\frac{\mu_{(MO)1}^\circ - \mu_{MO}^\circ}{RT} \right), \quad (7.25)$$

и коэффициенты активности компонентов расплава можно представить следующим образом:

$$\gamma_{\text{MO}} = \frac{1}{N_{\text{MO}}^{\circ}} \frac{N'_{\text{MO}}}{N_{\text{MO}}}, \quad (7.26)$$

$$\gamma_{\text{SiO}_2} = \frac{1}{N_{\text{SiO}_2}^{\circ}} \frac{N'_{\text{SiO}_2}}{N_{\text{SiO}_2}}, \quad (7.27)$$

где $N_{\text{SiO}_2}^{\circ}$ – мольная доля мономеров SiO_2 в чистом кремнеземе. Очевидно, что $N_{\text{MO}}^{\circ} = 1$, а $N_{\text{SiO}_2}^{\circ} = 0$, так как кремнезем представляет собой предельно полимеризованную систему. Приближенная оценка $N_{\text{SiO}_2}^{\circ}$ по термодинамическим данным для стеклообразного и газообразного SiO_2 [Рузинов, Гуляницкий, 1975] при температуре 1200 °C дает значение $N_{\text{SiO}_2}^{\circ} = 10^{-11}$. Следовательно,

$$\gamma_{\text{MO}} = \frac{N'_{\text{MO}}}{N_{\text{MO}}}, \quad (7.28)$$

$\gamma_{\text{SiO}_2} = \infty$ при $N_{\text{SiO}_2} \neq 0$, что не имеет смысла. Отсюда вытекают важные выводы.

1. Концентрация свободного оксида-модификатора является его активностью относительно стандартного состояния "чистый жидкий оксид" и определяется уравнением

$$N'_{\text{MO}} = a_{\text{MO}} = \frac{n_{\text{MO}}}{n'_{\text{MO}} + \sum n_x + \sum \sum n_{xy}} = \frac{n_{\text{MO}} - q}{n_{\text{MO}} - q + n_p}, \quad (7.29)$$

которое было предложено в 1980 г. [Бобылев, Анфилов, 1980a]. Здесь q – число молей МО прореагировавшего с SiO_2 , а n_p – число молей полимерных комплексов в одном моле расплава.

2. Кремнезем в силикатном расплаве находится только в составе комплексов. Следовательно, равновесие (7.12) полностью сдвинуто влево и поэтому активность SiO_2 не может быть интерпретирована как концентрация молекул SiO_2 . Необходимо отметить, что данный вывод появился вследствие отличия силикатных расплавов от систем, которые обычно описываются уравнениями теории идеальных ассоциированных растворов. Оно заключается в том, что один из компонентов раствора ассоциирован и не существует даже частично в виде мономера. Этот вывод не исключает возможности расчета активности в силикатных расплавах из экспериментальных зави-

симостей активности оксида металла от состава по уравнению Гиббса–Дюгема, но из него следует, что величина активности, рассчитанная таким способом, не имеет ничего общего с реальным числом частиц, представляющих в расплаве компонент " SiO_2 ".

Следует иметь в виду, что концепция идеальных ассоциированных растворов является приближением. Как отмечено выше, силикатные расплавы представляют собой атермические растворы. В таких растворах, несмотря на близость к нулю энтальпий смешения реальных комплексов, возможны сильные отклонения от идеальности за счет избыточной энтропии, которая возникает из-за различия в размерах, форме и гибкости молекул мономеров и комплексов [Пригожин, Дефей, 1966]. У полимеров с очень жесткими цепями число возможных конформаций значительно меньше, поэтому энтропия смешения приближается к идеальной [Шур, 1971].

Анализ влияния геометрических факторов на избыточную энтропию смешения, проведенный Пригожиным и Дефеем [Пригожин, Дефей, 1966], показал, что наиболее сильные отклонения имеют место для растворов линейных или разветвленных цепных полимеров. Они значительно меньше, если полимер имеет циклическое строение, и, наконец, избыточная энтропия минимальна, если частицы полимера имеют форму диска или сферы, т.е. когда значительное число их звеньев не контактирует с окружающими частицами. Следовательно, возможность применения к силикатным расплавам теории идеальных ассоциированных растворов зависит от того, насколько велика конфигурационная часть энтропии смешения.

Суммарное изменение энтропии при смешении цепных молекул

$$\Delta S = \Delta S_{\text{изб}} + \Delta S_{\text{см}} \quad (7.30)$$

складывается из избыточной конфигурационной энтропии

$$\Delta S_{\text{изб}} = k \left[(N_A + N_B) \ln \frac{N_A + xN_B}{N_A + N_B} - N_B \ln x \right] \quad (7.31)$$

и идеальной энтропии смешения

$$\Delta S_{\text{см}} = k \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right], \quad (7.32)$$

где N_A и N_B – числа частиц компонентов раствора, x – число звеньев в цепях компонента В. После преобразований с учетом

того, что $N_B = N_B^0 / x$ (N_B^0 – суммарное число звеньев всех цепей), выражение (7.32) приводится к виду

$$\Delta S = \text{const} + \frac{N_B^0}{x} \text{const}', \quad (7.33)$$

в котором обе константы положительны. Из этого соотношения видно, что суммарная энтропия растет с уменьшением x , или, что то же самое, с увеличением числа частиц в системе, а вклад конфигурационной энтропии минимален. Выше было отмечено, что вклад конфигурационной составляющей будет значительно меньше, если комплексы имеют не цепное, а сферическое строение. Следовательно, теория идеальных ассоциированных растворов может быть применима для термодинамического описания силикатных расплавов, если силикатные полианионы представляют собой не цепи, а в значительной мере конденсированные структуры (кольца, каркасы), или, если цепные силикатные анионы имеют небольшие размеры и могут рассматриваться как жесткие короткие цепи.

Рассмотрим термодинамику многокомпонентных систем. Для этого используем форму представления активности оксидов металлов при условии, что в качестве стандартного состояния выбран чистый расплавленный оксид металла. В нашей модели анионных равновесий, рассмотренной в предыдущей главе, активность интерпретируется как концентрация оксида металла в свободной форме или, точнее, как концентрация ионов кислорода, не входящих в состав тетраэдров [Бобылев, Анфилов, 1980a]:

$$a_{MO} = N_{MO}^{cb} = \frac{n_{MO} - q}{n_{MO} + n_p}. \quad (7.34)$$

Здесь n_{MO} – число молей оксида металла в расплаве, q – число молей атомов кислорода, перешедших от оксида металла к кремнезему, n_p – число молей силикатных анионов. Для многокомпонентных расплавов уравнение (7.34) будет иметь следующий вид:

$$\sum N_i^{cb} = \frac{\sum (n_i - q_i)}{\sum (n_i - q_i) + n_p}. \quad (7.35)$$

Такая форма записи уравнения предполагает, что активность кислорода, или, как мы ее представляем, концентрация ионов кислорода, не вошедших в состав силикатных анионов, скла-

дывается из аддитивных вкладов каждого оксида металла многокомпонентного расплава

$$\sum N_i = N_{O^{2-}}^{cb} = a_{O^{2-}}, \quad (7.36)$$

где $\sum N_i$ – мольная доля оксида металла i -го типа, n_i – число молей этого оксида в расплаве, q_i – число молей кислорода оксида металла i -го типа, которые вошли в состав силикатных анионов.

Таким образом, суммарная концентрация оксидов в свободной форме численно равна активности ионов кислорода. В теории идеальных ионных растворов стандартное состояние для активности иона не определяется. Следуя принципу определения стандартного состояния по условию $\gamma_{O^{2-}} = 1$, наиболее удобно в данном случае принять за стандартное состояние смесь чистых расплавленных оксидов-модификаторов с таким же отношением, в котором они находятся в данном силикатном расплаве. Так же, как и в бинарных силикатных расплавах, для этого стандартного состояния соблюдается условие $N_{O^{2-}}^0 = 1$.

Для определения физического смысла активности каждого оксида-модификатора в многокомпонентной системе рассмотрим ассоциированный ионный раствор двух оксидов-модификаторов (АО и ВО) и SiO_2 . Повторив изложенные выше рассуждения, можно показать, что, как и в бинарных системах, должны соблюдаться равенства

$$\mu_{SiO_2} = \mu_{(SiO_2)1}; \quad \mu_{AO} = \mu_{(AO)1}; \quad \mu_{BO} = \mu_{(BO)1}. \quad (7.37)$$

В дальнейшем отвлечемся от уравнений, определяющих химический потенциал SiO_2 , так как добавление в систему еще одного оксида-модификатора не внесет принципиальных изменений в той части, которая касается кремнезема.

При условии идеального смешения комплексов и ионизированных оксидов в рамках теории совершенных ионных растворов [Темкин, 1946] химические потенциалы мономеров будут определяться следующими уравнениями:

$$\mu_{(AO)1} = \mu_{(AO)1}^0 + RT \ln N_{A^{2+}}' N_{O^{2-}}', \quad (7.38)$$

$$\mu_{(BO)1} = \mu_{(BO)1}^0 + RT \ln N_{B^{2+}}' N_{O^{2-}}', \quad (7.39)$$

где $N_{A^{2+}}'$ и $N_{B^{2+}}'$ – эффективные доли катионов, входящих в

свободные оксиды, а $N'_{O^{2-}}$ — эффективная доля свободных ионов кислорода

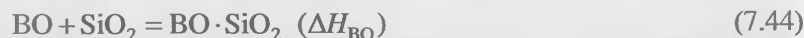
$$N'_{A^{2+}} = \frac{n'_{A^{2+}}}{n'_{A^{2+}} + n'_{B^{2+}}}, \quad (7.40)$$

$$N'_{B^{2+}} = \frac{n'_{B^{2+}}}{n'_{A^{2+}} + n'_{B^{2+}}}, \quad (7.41)$$

$$N'_{O^{2-}} = \frac{n'_{O^{2-}}}{n'_{O^{2-}} + \sum n_x + \sum n_{xyz}}. \quad (7.42)$$

Здесь $n'_{A^{2+}}$ и $n'_{B^{2+}}$ — соответственно числа грамм-ионов A^{2+} и B^{2+} в составе мономеров АО и ВО, $n'_{O^{2-}}$ — число грамм-ионов O^{2-} в составе мономеров, $\sum n_{xyz} = \sum_x \sum_y \sum_z n_{yAO \cdot zBO \cdot xSiO_2}$ — число молей комплексов $yAO \cdot zBO \cdot xSiO_2$.

Как видно из этих уравнений, эффективные доли катионов, находящихся в составе мономеров, определены без учета катионов, входящих в полимерные комплексы. Это обусловлено тем, что полимерные комплексы в силикатных расплавах имеют молекулярное строение, а тем, что ряд микросостояний, связанных с обменом катионов разного сорта между мономером и комплексом, не реализуется вследствие неравенства энтальпий реакций деполимеризации кремнезема оксидами АО и ВО



(в соответствии с теорией идеальных ассоциированных растворов мы отнесли их к процессам ассоциации компонентов). Подобный обмен будет приводить к выводу системы из термодинамического равновесия, что противоречит положению теории идеальных ассоциированных растворов, согласно которому мономеры и комплексы находятся в равновесии [Пригожин, Дефей, 1966]. В данном случае, как и в теории Темкина [Темкин, 1946], идеальный ассоциированный раствор представляется состоящим из трех независимых идеальных растворов — мономерного катионного раствора, катионного раствора полимерных комплексов и анионного раствора. Следует отметить, что только такое определение эффективных катионных долей при переходе к бинарной системе дает $N'_{M^{2+}} = 1$ и, таким образом, позволяет

применять к ней уравнения обычной теории идеальных ассоциированных растворов. Точно так же уравнения теории совершенных ионных растворов переходят в уравнения классической теории идеальных растворов при равенстве единице катионной или анионной доли. Из соотношений (7.37) следует

$$\mu_{AO}^{\circ} + RT \ln \gamma_{AO} \cdot N_{AO} = \mu_{(AO)I}^{\circ} + RT \ln N'_{A^{2+}} N'_{O^{2-}}, \quad (7.45)$$

$$\mu_{BO}^{\circ} + RT \ln \gamma_{BO} \cdot N_{BO} = \mu_{(BO)I}^{\circ} + RT \ln N'_{B^{2+}} N'_{O^{2-}}. \quad (7.46)$$

Откуда

$$\gamma_{AO} = \frac{N'_{A^{2+}} N'_{O^{2-}}}{N_{AO}} \exp \left(\frac{\mu_{(AO)I}^{\circ} - \mu_{AO}^{\circ}}{RT} \right), \quad (7.47)$$

$$\gamma_{BO} = \frac{N'_{B^{2+}} N'_{O^{2-}}}{N_{BO}} \exp \left(\frac{\mu_{(BO)I}^{\circ} - \mu_{BO}^{\circ}}{RT} \right). \quad (7.48)$$

Так же, как и в случае бинарных систем, экспоненциальные члены определяют молевые доли мономеров МО в стандартных состояниях. Поэтому

$$\gamma_{AO} = \frac{1}{N_{AO}^0} \frac{N'_{A^{2+}} N'_{O^{2-}}}{N_{AO}}, \quad (7.49)$$

$$\gamma_{BO} = \frac{1}{N_{BO}^0} \frac{N'_{B^{2+}} N'_{O^{2-}}}{N_{BO}}. \quad (7.50)$$

Как было отмечено выше, для оксидов-модификаторов $N_{AO}^0 = N_{BO}^0 = 1$, следовательно

$$a_{AO} = N'_{A^{2+}} N'_{O^{2-}}, \quad (7.51)$$

$$a_{BO} = N'_{B^{2+}} N'_{O^{2-}}, \quad (7.52)$$

что совпадает с определением активности компонента в теории идеальных ассоциированных растворов. С учетом того, что $N'_{A^{2+}} n'_{O^{2-}} = n'_{AO}$, а $n'_{O^{2-}} = n'_{AO} + n'_{BO}$, окончательно приходим к следующему выражению, определяющему активность оксида-модификатора:

$$\begin{aligned} a_{AO} = N'_{AO} &= \frac{n'_{AO}}{n'_{AO} + n'_{BO} + \sum n_x + \sum n_{xyz}} = \\ &= \frac{n_{AO} - q_{AO}}{n_{AO} - q_{AO} + n_{BO} - q_{BO} + n_p}. \end{aligned} \quad (7.53)$$

Аналогично

$$a_{\text{BO}} = N'_{\text{BO}} = \frac{n'_{\text{BO}}}{n'_{\text{AO}} + n'_{\text{BO}} + \sum n_x + \sum n_{xyz}} = \frac{n_{\text{BO}} - q_{\text{BO}}}{n_{\text{AO}} - q_{\text{AO}} + n_{\text{BO}} - q_{\text{BO}} + n_p} \quad (7.54)$$

Таким образом, и в многокомпонентных системах активность оксида-модификатора, отнесенная к стандартному состоянию "чистый жидкий оксид", имеет физический смысл мольной доли оксида, находящегося в свободной форме. Этот вывод есть следствие того, что избыточная энтропия смешения за счет обмена катионов разного сорта, так же как в теории идеальных ионных растворов, не требует введения коэффициентов активности, а конкуренция катионов за место в координационной сфере полианионов отсутствует, так как мономеры и комплексы в расплаве находятся в равновесии.

Несмотря на то что активности отдельных оксидов, а также активность ионов кислорода определены относительно различных стандартных состояний, очевидно

$$a_{\text{AO}} + a_{\text{BO}} = a_{\text{O}^{2-}} \quad (7.55)$$

Это вытекает из объясненного выше физического смысла активностей. Условие $N_{\text{O}^{2-}}^0 = 1$ означает, что раствор входящих в систему оксидов-модификаторов представляет собой совершенный ионный раствор. Если же поведение многокомпонентных расплавов отклоняется от идеального, то возможной причиной этого может быть взаимодействие оксидов-модификаторов между собой, что необходимо учитывать при выводе уравнений для коэффициентов активности.

Применимость теории идеальных ионных ассоциированных растворов к многокомпонентным силикатным расплавам нашла подтверждение в работе [Бобылев, Анфилов, 1986а], в которой рассчитаны активности оксидов в расплавах ряда тройных систем. В целом результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Основные принципы теории идеальных ассоциированных растворов, рассмотренные выше, могут быть успешно использованы для построения полимерной модели строения силикатных расплавов. При этом следует прежде всего отметить, что поведение полидисперсных полимеризованных систем, близкое к идеальному, — обычное явление. В частности, многие полимеры вследствие однотипности строения молекул растворяются в

собственном гидрированном мономере или димере с нулевым тепловым эффектом [Шур, 1971]. Необходимо также учитывать жесткость силикатных полианионов и близкую к сферической форму полимерных комплексов. За счет двух последних факторов минимизируется вклад конфигурационной энтропии, а энтропия смешения приближается к идеальной. Для многокомпонентных расплавов важно условие идеального смешения входящих в систему оксидов-модификаторов. Выполнение всех перечисленных условий, вероятно, и определяет поведение силикатного расплава, близкое к идеальному.

Таким образом, на втором иерархическом уровне структуры силикатов наблюдается дифференциация структурных единиц. Различия в строении структурных единиц Q^n с разным числом концевых и мостиковых атомов кислорода в значительной степени определяют принцип конструирования анионных мотивов в кристаллических силикатах и анионов в силикатных расплавах. Особенно наглядно он проявляется в кристаллических системах, где силикаты каждого подкласса построены, как правило, из однотипных тетраэдров SiO_4 . В расплавах этот принцип нарушается из-за конечного размера анионов, например, тетраэдры Q^1 , имеющие по 3 концевых атома кислорода, могут совмещаться с тетраэдрами Q^2 , располагаясь на концах цепочечных анионов $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{(2n+2)-}$. Аналогичным образом, тетраэдры Q^3 , имеющие один концевой атом кислорода, совмещаются с тетраэдрами Q^4 , располагаясь в поверхностном слое глобул, внутренняя часть которых сложена тетраэдрами Q^4 [Анфилов и др., 1987].

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Природные и технологические силикатные расплавы являются многокомпонентными системами и представления о кислотно-основном взаимодействии компонентов в них имеют большое значение. Используя эти представления, можно предсказать поведение компонентов в процессах, имеющих место в таких сложных системах. Базис теории кислотно-основного взаимодействия в магматических расплавах был заложен в трудах Коржинского [Коржинский, 1959; Коржинский, 1966], который подчеркивал, что эти взаимодействия играют огромную роль в процессах дифференциации и кристаллизации природных магм. Его идеи развиты в работах Рябчикова, Когарко, Маракушева, Анфилогова, Шульца, Персикова [Рябчиков, Когарко, 1963; Когарко, 1980; Маракушев, Безмен, 1972; Анфилов и др., 1982; Шульц, 1984, Персиков, 1984]. Было показано, что принцип полярности химической связи, согласно которому устойчивыми являются соединения с максимально ионными и максимально ковалентными связями, универсален, и ему подчиняются все химические равновесия, протекающие в магматических расплавах, гидротермальных растворах и других системах [Когарко, 1980].

8.1. Реакции оксидов металлов с кремнеземом как кислотно-основное взаимодействие

Одна из наиболее общих теорий кислот и оснований – теория Льюиса, в соответствии с которой основания – это доноры, а кислоты – акцепторы электронов; кислотно-основное взаимодействие представляет собой электронно-донорную реакцию [Измайлов, 1966]. В силикатных расплавах донорами электронов служат оксиды металлов, а акцептором – диоксид кремния. Перераспределение электронов при взаимодействии оксида металла с крем-

неземом иллюстрирует рис. 1.3. Донорно-акцепторное взаимодействие компонентов силикатных расплавов можно представить реакцией



В результате этой реакции n атомов кислорода, принадлежащих оксиду металла M_xO , передаются кремнию. Пределом этого процесса является образование анионов SiO_4^{4-} , в которых атом кремния оказывается насыщен электронами, переходящими к нему от атомов кислорода. В отличие от водных растворов, для которых мерой кислотности является концентрация протонов, для силикатных расплавов такой параметр отсутствует. В качестве меры кислотности можно использовать содержание в расплавах мостиковых атомов кислорода или отношение $\Sigma M_xO/SiO_2$, если другие оксиды, способные выступать как кислоты, отсутствуют. Особенностью кислотно-основного взаимодействия протонных кислот и оснований в водных растворах является независимость теплоты нейтрализации сильных кислот и оснований от их природы, так как такое взаимодействие всегда сводится к реакции



Для силикатных расплавов теплоты нейтрализации, равные энтальпии процесса (8.1), нормированные на один мостиковый атом кислорода, при больших значениях константы равновесия также близки. Например, для систем Na_2O-SiO_2 и K_2O-SiO_2 они равны 1040,5 и 1037,5 кДж/моль соответственно.

Значения энтальпий образования ряда стабильных кристаллических силикатов из кристаллических оксидов при температуре 298 К, приведенные на рис. 8.1, отражают тепловые эффекты при взаимодействии кремнезема с соответствующими оксидами металлов по реакции (8.1). Видно, что значения энтальпий образования силикатов в зависимости от состава систематически уменьшаются с уменьшением ионного потенциала (z/r) катиона металла. Для каждого катиона-модификатора на зависимости имеется минимум при составе ортосиликата, обусловленный тем, что при данном составе все мостиковые атомы и свободные атомы кислорода превращаются в немостиковые. Энтальпии образования достаточно слабо зависят от температуры. Например, энтальпия образования форстерита при повышении температуры от 298 до 1800 К возрастает только на 7% [Navrotsky, 1995]. Это дает основание предположить, что систематические зависи-

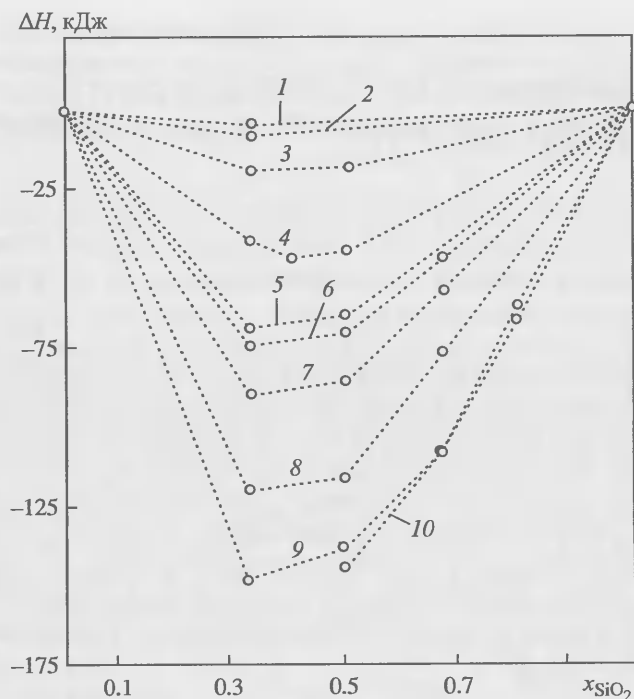


Рис. 8.1. Энтальпии образования бинарных силикатных соединений из одного моля оксидов при 298 К [Hess, 1995]

Оксид: 1 – NiO, 2 – FeO, 3 – MgO, 4 – CaO, 5 – SrO, 6 – BaO, 7 – Li₂O, 8 – Na₂O, 9 – K₂O, 10 – Rb₂O

мости между энтальпией образования и составом сохраняются и при высоких температурах.

В работе [Hess, 1995] энтальпии образования кристаллических силикатов из оксидов связаны с энтальпиями образования одного немоноксидного атома кислорода. Нормализованные энтальпии образования одного моля немоноксидных атомов кислорода в кристаллических силикатах в зависимости от типа структурных единиц Q^n представлены на рис. 8.2. Видно, что они зависят от типа катиона-модификатора и степени полимеризации силикатных анионов и становятся более отрицательными в ряду $Q^0 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^3$. Это согласуется с усилением кислотных свойств силикатных анионов при увеличении отношения в них чисел мостиковых и немоноксидных атомов кислорода. Например, в случае системы K_2O-SiO_2 нормализованные энтальпии равны –326 для структурных единиц Q^3 ($K_2Si_2O_5$), –138 для структурных единиц Q^2 (K_2SiO_3), –111 кДж/моль для структурных единиц Q^0 (K_4SiO_4). Приведенные значения согласуются с изменениями

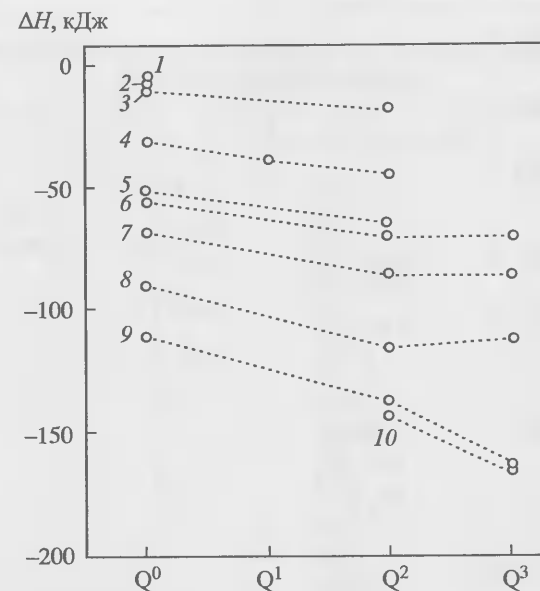
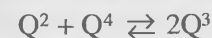


Рис. 8.2. Зависимости энтальпий образования одного моля бинарных силикатов из оксидов при 298 К, нормированных на один немоноксидный атом кислорода (нормализованные энтальпии), от степени полимеризации анионной структуры [Hess, 1995]

Оксид: 1 – NiO, 2 – FeO, 3 – MgO, 4 – CaO, 5 – LiO, 6 – SrO, 7 – BaO, 8 – Na₂O, 9 – K₂O, 10 – Rb₂O

длины, и соответственно, силы связей Si–O в кристаллических силикатах. Известно, что длина мостиковых и немоноксидных связей Si–O сокращается в ряду $Q^0 \rightarrow Q^4$. Следует отметить, что разница между нормализованными энтальпиями для структурных единиц Q^0 и Q^3 увеличивается с уменьшением ионного потенциала катионов-модификаторов, например в ряду $Li \rightarrow Na \rightarrow K$. В результате, изменение энтальпии реакции диспропорционирования



в кислых расплавах системы K_2O-SiO_2 должно быть намного больше, чем в системах Na_2O-SiO_2 и Li_2O-SiO_2 , что приводит к сдвигу реакции диспропорционирования вправо при уменьшении ионного потенциала катионов-модификаторов. Данный вывод согласуется с константами равновесия, определенными методом спектроскопии КР и зависимостью распределения структурных единиц Q^n для щелочносиликатных стекол в ряду $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$.

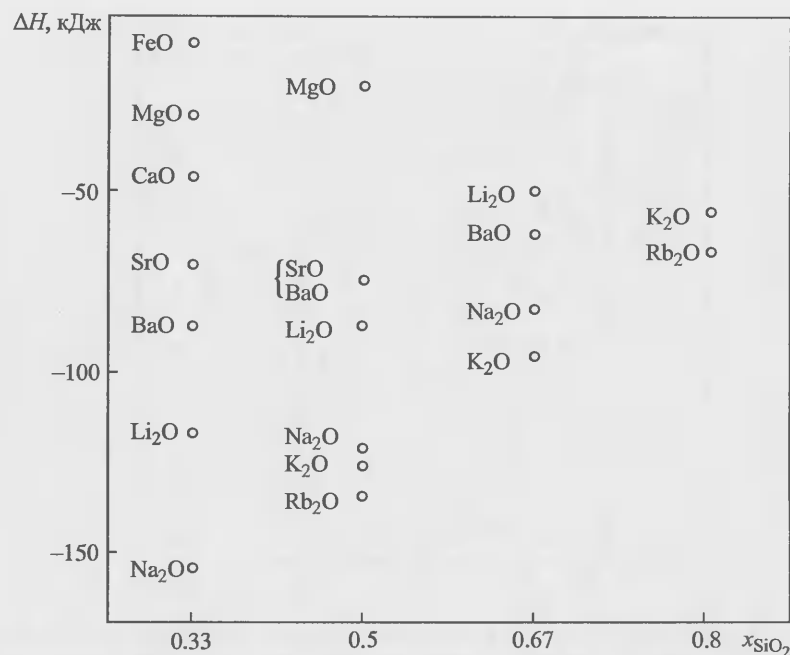


Рис. 8.3. Энтальпии смешения для бинарных силикатных расплавов при 1600 К [Hess, 1995]

В работах [Navrotsky, 1995; Hess, 1995] показано, что систематические изменения энтальпий образования в зависимости от состава, имеющие место в кристаллических фазах, переносятся и на расплавленное состояние. На рис. 8.3 приведены экспериментально определенные энтальпии смешения расплавов системы M_xO-SiO_2 при температуре 1600 К. Видно, что при одинаковом содержании кремнезема энтальпии смешения становятся более отрицательными в ряду $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba \rightarrow Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$. Соответствие закономерностей изменения энтальпий образования в кристаллических силикатах и энтальпий смешения в силикатных расплавах авторы связали с тем, что взаимодействие между катионами и сложными анионами в конденсированных фазах определяется главным образом короткодействующими силами.

На основе шкалы электроотрицательностей Аллена была построена H -шкала электроотрицательностей для определения нормализованных энтальпий катионов и сложных анионных комплексов (табл. 8.1). С помощью этой шкалы изменение энтальпии при образовании соединения может быть вычислено через электроотрицательности катионов и сложных анионов

Таблица 8.1

H -Шкала электроотрицательностей (χ) для катионов-модификаторов и анионных групп [Hess, 1995]

Катион	χ	Анионная группа	χ
Cs	4.1	SeO ₄	13.2
Rb	4.1	PO ₃	13.0
K	4.3	SO ₄	12.9
Na	5.1	NO ₃	12.6
Li	6.3	CrO ₄	11.6
Ba	5.6	PO ₄	11.5
Sr	6.1	NbO ₃	11.5
Ca	6.8	SeO ₃	11.5
Mg	8.0	MoO ₄	11.3
Pb	8.1	AsO ₄	10.9
Mn ²⁺	8.2	BO ₂	10.9
Fe ²⁺	8.3	CO ₃	10.9
Ni	8.6	SiO _{2.5}	10.5
		TiO ₃	10.4
		SiO ₃	10.0
		SiO _{3.5}	9.9
		AlO ₂	9.8
		FeO ₂	9.6
		SiO ₄	9.4
		TiO ₄	8.8

следующим образом:

$$\Delta H = -(X^- + X^+)^2, \quad (8.3)$$

где X^+ и X^- – соответственно электроотрицательности катионов и анионных комплексов. Такая шкала электроотрицательностей позволяет определять энтальпии образования катионно-анионных группировок, существующих в силикатных расплавах и стеклах, и удобна для оценки кислотно-основного взаимодействия в оксидных, в частности в силикатных, расплавах.

Выше (см. гл. 3) было показано, что в стеклах системы $Na_2O-Li_2O-SiO_2$ наблюдается нестатистическое распределение катионов-модификаторов между различными структурными единицами Q^n : катионы сильного основания K^+ стремятся составить свое ближайшее окружение из структурных единиц Q^3 , а катионы слабого основания Li^+ ассоциированы со структурными единицами Q^2 . Обменная реакция в этой системе, может быть представлена в следующей форме:



Расчет энтальпий образования соединений в левой и правой частях по H -шкале электроотрицательностей показал, что соединения в правой части имеют более отрицательную энтальпию образования ($\Delta H = -45.2$ кДж/моль), чем в левой части ($\Delta H = -19.6$ кДж/моль). Это согласуется с результатами исследования калий-литий-силикатных стекол, согласно которым реакция (8.4) значительно смещена вправо, и катионы Li^+ ассоциированы со структурными единицами Q^2 , а катионы K^+ – со структурными единицами Q^3 .

8.2. Кисотно-основные взаимодействия в системах с конкурирующими кислотными оксидами

В магматических расплавах кроме SiO_2 присутствуют и другие кислотные оксиды, участвующие в кислотно-основном взаимодействии: H_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CO_2 и P_2O_5 . Кислотные оксиды конкурируют с SiO_2 в борьбе за атомы кислорода, принадлежащие оксидам металлов. Выше (см. гл. 5) на основании исследования структуры стекол и расплавов в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ было показано, что сильный катион кислотного оксида стремится сформировать свое ближайшее окружение из немостиковых, а более слабый – из мостиковых атомов кислорода. Поэтому в структуре стекол с двумя катионами-стеклообразователями наблюдается нестатистическое распределение немостиковых атомов кислорода, и в таких системах образуются анионные группировки, отличающиеся по степени полимеризации (группировки, образованные сильными катионами кислотного оксида, менее полимеризованы по сравнению с анионными группировками более слабого катиона-стеклообразователя).

В алюмосиликатных системах катионы Si^{4+} являются более сильными по сравнению с Al^{3+} , поэтому немостиковые атомы кислорода составляют ближайшее окружение атомов кремния. В связи с этим структура натрий-алюмосиликатных расплавов и стекол с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ имеет два структурных мотива и состоит из каркасных алюмосиликатных анионных группировок и относительно деполимеризованных силикатных анионов. В силикофосфатных системах ситуация обратная: катионы Si^{4+} являются более слабыми по сравнению с P^{5+} и немостиковые атомы кислорода составляют ближайшее окружение атомов фосфора. Поэтому структура стекол и расплавов системы $\text{NaPO}_3-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ состоит из предельно деполимери-

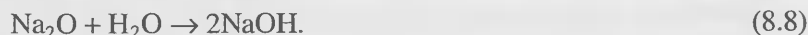
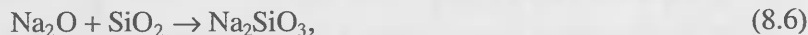
зованных ортофосфатных группировок и относительно высоко полимеризованных силикатных анионов. Таким образом, при одинаковой степени полимеризации расплава, которая определяется общим количеством немостиковых атомов кислорода, степень полимеризации силикатных анионных группировок в алюмосиликатных расплавах должна быть ниже, а в силикофосфатных – выше по сравнению с чисто силикатными системами.

Такая модель строения стекол и расплавов с двумя катионами-стеклообразователями соответствует представлениям о кислотно-основном взаимодействии. Взаимодействие SiO_2 и Al_2O_3 (P_2O_5) с Na_2O в расплавах по сути является кислотно-основным взаимодействием. В процессе конкуренции за кислород более сильные катионы, у оксидов которых кислотные свойства сильнее, отнимают кислород у более слабых катионов. Это подтверждается расчетами энтальпий образования соединений в обменной реакции в силикофосфатной системе. Как было показано выше (см. гл. 5), взаимодействие метасиликата и метафосфата натрия в расплаве описывается следующей реакцией:



Расчет энтальпий образования соединений в левой части уравнения с использованием H -шкалы электроотрицательностей (см. табл. 8.1) дал значение $\Delta H = -62.49$ кДж/моль. В то же время энтальпия образования соединений в правой части уравнения равна -72.76 кДж/моль. В связи с этим равновесие реакции (8.5) смещено вправо, в сторону образования ортофосфата и дисиликата натрия, что и подтвердили данные спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Относительную кислотность CO_2 и H_2O , конкурирующих с SiO_2 , можно оценить по изменению свободной энергии в однотипных реакциях



Изменения свободных энергий образования гидрооксидов, титанатов, карбонатов и фосфатов из оксидов, отнесенные к изменениям свободной энергии образования соответствующих силикатов, приведены на рис. 8.4. Значения ΔG взяты из справочника [Наумов и др., 1971] и из работы [Tardy, Garels, 1977]. Видно, что вода по отношению к SiO_2 слабое основание, так как $\Delta G_{\text{гидроксид}}/\Delta G_{\text{силикат}} < 1$. Кислотно-основные свойства TiO_2 и SiO_2 очень близки: $\Delta G_{\text{титан}}/\Delta G_{\text{силикат}} \approx 1$. Оксиды CO_2 и P_2O_5 выступают

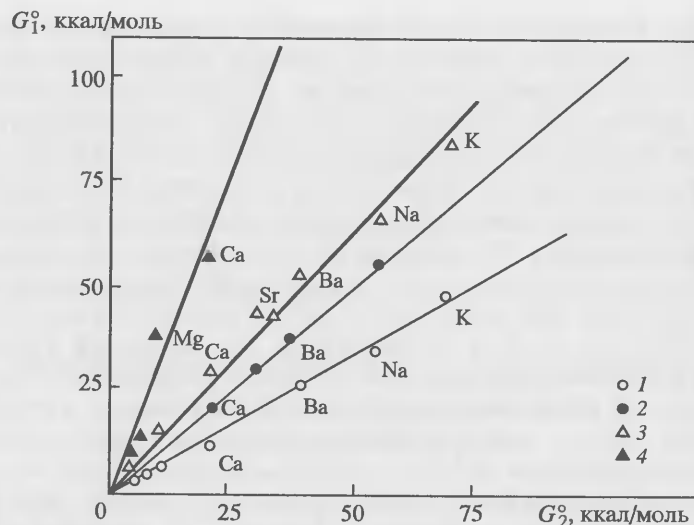
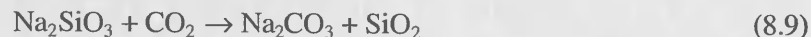


Рис. 8.4. Соотношение между стандартными свободными энергиями образования оксидных соединений (G_1°) и силикатов (G_2°)

1 – гидроксиды, 2 – титанаты, 3 – карбонаты, 4 – фосфаты

по отношению к SiO_2 как кислоты. С учетом этого равновесия в изокатионных реакциях типа



будут смещены вправо. Естественно, что данное условие выполняется только при низких температурах или при высоком парциальном давлении CO_2 , достаточном, чтобы подавить термическую диссоциацию карбоната. В реакциях с разными катионами процесс будет направлен таким образом, чтобы CO_2 был связан с сильным основанием, а SiO_2 – с более слабым:



При растворении углекислоты в силикатном расплаве в виде CO_2 часть кислорода от оксидов металлов переходит к CO_2 с образованием карбонатных комплексов, например



В результате этого степень полимеризации силикатного расплава возрастает. В кислых алюмосиликатных расплавах образование карбонатных комплексов описывается следующей реакцией:



Этот процесс может привести к смещению состава расплава в плюмазитовую область и даже к кристаллизации корунда.

8.3. Кислотно-основные взаимодействия в процессе кристаллизации магматических расплавов

Рассмотрим некоторые особенности кислотно-основного взаимодействия при кристаллизации магматических расплавов. В расплавах базальтового состава кристаллизация оливина определяется следующими факторами. По величине отношения $\text{НМК}/\text{Si}$ базальтовые расплавы попадают в область составов, в которых концентрация анионов SiO_4^{4-} находится на пределе, ниже которого из расплава кристаллизуется пироксен. В то же время в щелочных базальтах оливин является первой фазой, выделяющейся при кристаллизации. Это объясняется тем, что с увеличением содержания щелочей катионы Mg^{2+} и Fe^{2+} вытесняются катионами Na^+ и K^+ анионных комплексов с низким отношением $\text{НМК}/\text{Si}$ и переходят в координационные сферы анионов SiO_4^{4-} , при этом концентрация структурных элементов, отвечающих за кристаллизацию оливина, повышается. Часть FeO может нахо-

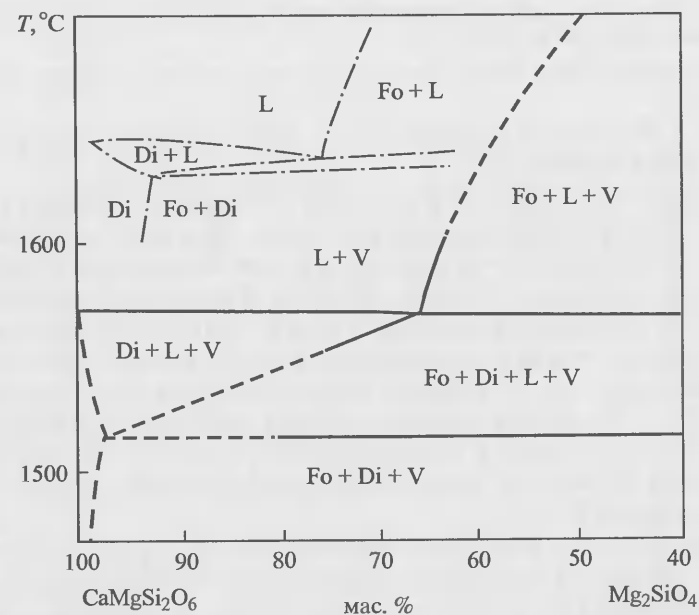


Рис. 8.5. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$ [Гиттинс, 1983]

Di – диопсид, Fo – форстерит, L – расплав, V – паровая фаза. Сплошные и пунктирные линии – система с избытком CO_2 , штрих-пунктир – система без летучих компонентов

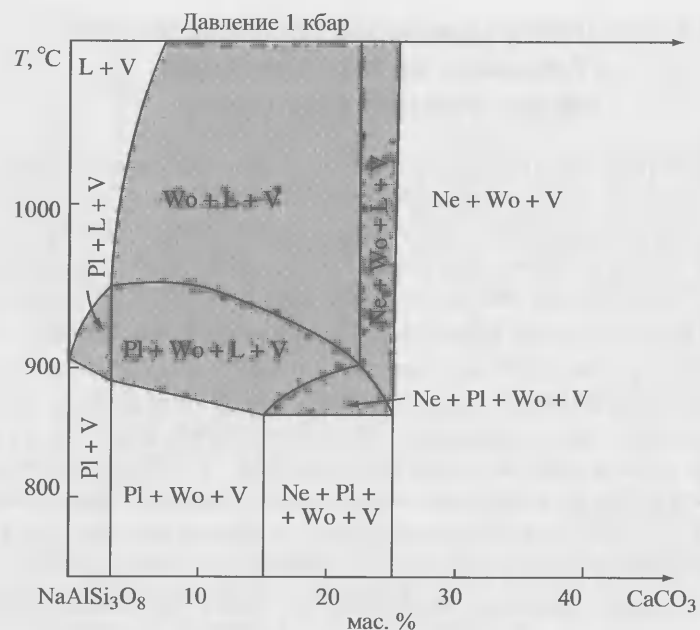


Рис. 8.6. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при давлении 1 кбар [Уилли, 1976]

Pl – плагиоклаз, Wo – волластонит, Ne – нефелин, L – расплав, V – паровая фаза

даться в свободном состоянии, что будет способствовать кристаллизации магнетита.

Добавление щелочей к расплаву оливинового базальта приводит также к формированию в расплаве фрагментов нефелинового алюмосиликатного каркаса и к кристаллизации нефелина вместе с оливином. Сосуществование в расплаве деполимеризованных силикатных анионов и каркасного алюмосиликатного структурного мотива – уникальное свойство алюмосиликатных расплавов (см. гл. 5). Именно вследствие этой особенности их структуры возможна кристаллизация каркасных минералов, таких как плагиоклаз и нефелин, одновременно с минералами с островной (оливин) и цепочечной (пироксен) структурами: знаменитая вилка Боуэна.

Роль своеобразного кислотно-основного буфера в магматических расплавах выполняет углекислота. При взаимодействии газообразного CO_2 с расплавом часть оксидов металлов переходит от SiO_2 к CO_2 , образуя анионы CO_3^{2-} . Это приводит к полимеризации силикатного мотива расплава, сокращению поля кристаллизации оливина и расширению поля кристаллизации пироксена (рис. 8.5). Обратная картина наблюдается когда угле-

кислота растворяется в форме карбоната. Например, при взаимодействии альбита с CaCO_3 происходит деполимеризация алюмосиликатного расплава. Вместо альбитового структурного мотива в расплаве формируется нефелиновый и волластонитовый мотивы и из расплава сначала кристаллизуется парагенезис плагиоклаз + пироксен, который с увеличением содержания карбоната последовательно сменяется нефелин-плагиоклаз-пироксеновым и нефелин-пироксеновым парагенезисами (рис. 8.6).

Таким образом, используя представления о кислотно-основном взаимодействии компонентов в силикатных расплавах, можно анализировать закономерности кристаллизации многокомпонентных магматических расплавов.

ЯВЛЕНИЯ НЕСМЕСИМОСТИ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

9.1. Закономерности расслаивания в силикатных расплавах

Распад гомогенного расплава на две несмешивающиеся жидкости представляется наиболее простым механизмом формирования широко распространенных в природе, контрастных по составу ассоциаций магматических пород. Предпринимались многочисленные попытки определить петрографические критерии ликвации в магматических породах и доказать, что последние образовались путем расслаивания магматических расплавов.

Распад гомогенного расплава на две несмешивающиеся жидкости протекает в три этапа: 1) образование зародышей новой жидкой фазы в объеме расплава; 2) формирование капель новой жидкости в объеме расплава; 3) разделение расплава на два слоя, сложенных жидкостями с разной плотностью. В зависимости от вязкости расплава и скорости его охлаждения процесс расслаивания может остановиться на любом из трех этапов. В первом случае тепловая эволюция расплава приведет к образованию стекла с микрогетерогенным строением. Уровень гетерогенности не будет превышать 20–30 нм и может быть обнаружен только в электронно-микроскопических исследованиях. Если процесс расслаивания останавливается на этапе капельно-жидкостного разделения, в породе фиксируются сферические обособления, распределенные равномерно или в виде слоев, обогащенных шаровыми включениями (рис. 9.1). В стекловатых породах эти обособления могут быть представлены стеклом одного состава и цвета в матрице другого состава или раскристаллизованными сферолитами в стеклообразной или раскристаллизованной матрице. Раскристаллизация сферических обособлений делает этот петрографический критерий неоднозначным, так как сферолиты в стекле могут возникать не только в результате расслаивания расплава, но и в результате собирательной кристаллизации в расплаве, а также при раскристаллизации стекла. Надежным критерием, позволяющим различать сферолиты, образовав-

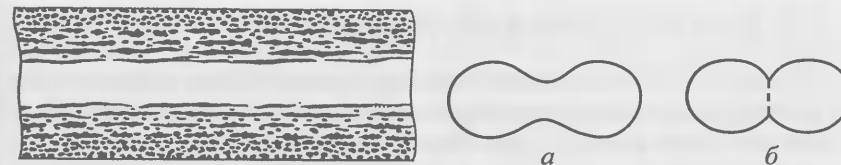


Рис. 9.1. Расположение шаровидных и ленточных обособлений в породе с плитчатой отдельностью [Каранетян, 1963]

Рис. 9.2. Поверхности соприкосновения сферолитов, образованных при расслаивании расплава (а) и в процессе кристаллизации (б)

шиеся в результате расслаивания расплава от сферолитов, возникших при раскристаллизации стекла, является форма поверхности в области соприкосновения двух сферолитов. Если две капли жидкости “слиплись”, в области соприкосновения поверхность будет криволинейной; если же соприкасаются два кристаллических сферолита, линия контакта будет иметь излом (рис. 9.2). В полностью раскристаллизованных магматических расплавах сферические обособления могут сохраняться в виде сферических шлиров, обогащенных минералами, не характерными для породы данного состава. Надежность упомянутого критерия в этом случае будет меньше, чем в стекловатых породах, так как подобные шлиры могут возникать при захвате расплавом включений пород другого состава, их частичной ассимиляции и перекристаллизации.

По окончании расслаивания в магматической камере должны образоваться два слоя жидкости: плотная на дне камеры и более легкая в ее верхней части. Следует иметь в виду, что в геологических процессах магматические камеры существуют в течение нескольких лет или даже десятков и сотен лет. Поэтому в подавляющем большинстве случаев процесс расслаивания должен доходить до конца, и послойное разделение расплавов должно быть преобладающим, особенно в полностью раскристаллизованных породах. Нам практически не известны примеры расслоенных пород, происхождение которых можно было бы объяснить расслаиванием расплавов, а не фракционной кристаллизацией. Значит ликвация как механизм формирования контрастных по составу пород имела место только в экзотических случаях, например, при образовании апатит-силикатных, магнетит-apatит-силикатных или сульфидно-силикатных парагенезисов магматических пород.

9.2. Расплавление в системе $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$

В настоящее время экспериментально изучены практически все бинарные силикатные системы и большое число тройных и более сложных систем. Для систем, у которых обнаружены области несмешиваемости расплавов, эмпирически установлены следующие закономерности: стабильного расщепления в системах с

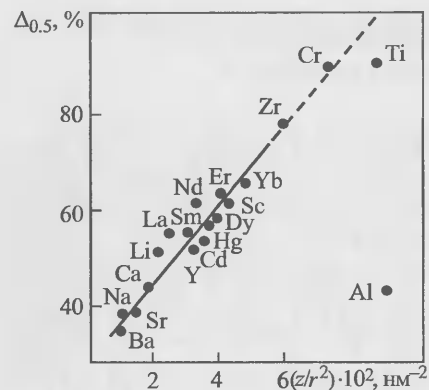
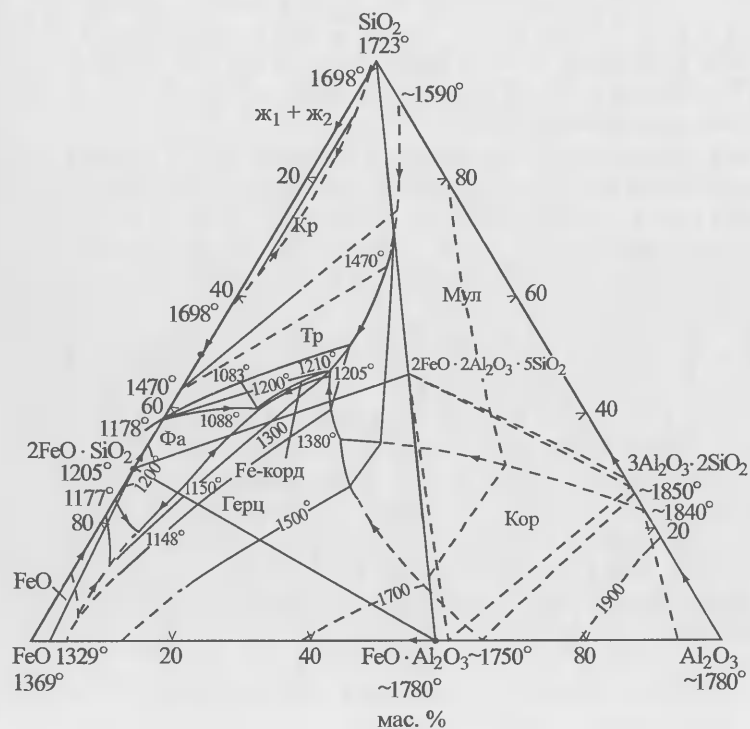


Рис. 9.3. Зависимость ширины области ликвации при $T = 0.5T_{кр}$ от силы поля катиона для систем $SiO_2-M_xO_y$ [Варшал, 1981]

Рис. 9.4. Фазовые отношения и область расщепления в системе $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ [Крачек, Кларк, 1969]

Кор – корунд, Fe-корд – Fe-кордиерит, Мул – муллит, Герц – герцинит, Кр – кристобалит, Тр – тридимит, Фа – фаялит, ж – жидкость



одновалентными катионами не обнаружено; ширина области несмешиваемости в системах с расщеплением растет с увеличением отношения заряда катиона к его радиусу (рис. 9.3); добавление 3–5% Al_2O_3 к тройным и более сложным системам приводит к стабилизации расплава (рис. 9.4). Исключением является четырехкомпонентная система $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$ [Visser, Koster Van Gross, 1979], в которой содержание Al_2O_3 в расплавах в области расщепления достигает 7.9 мас.% (рис. 9.5), а при добавлении 1–2 мас.% TiO_2 и P_2O_5 состав силикатной жидкости по содержанию SiO_2 , Al_2O_3 и K_2O приближается к составу щелочного гранита или сиенита.

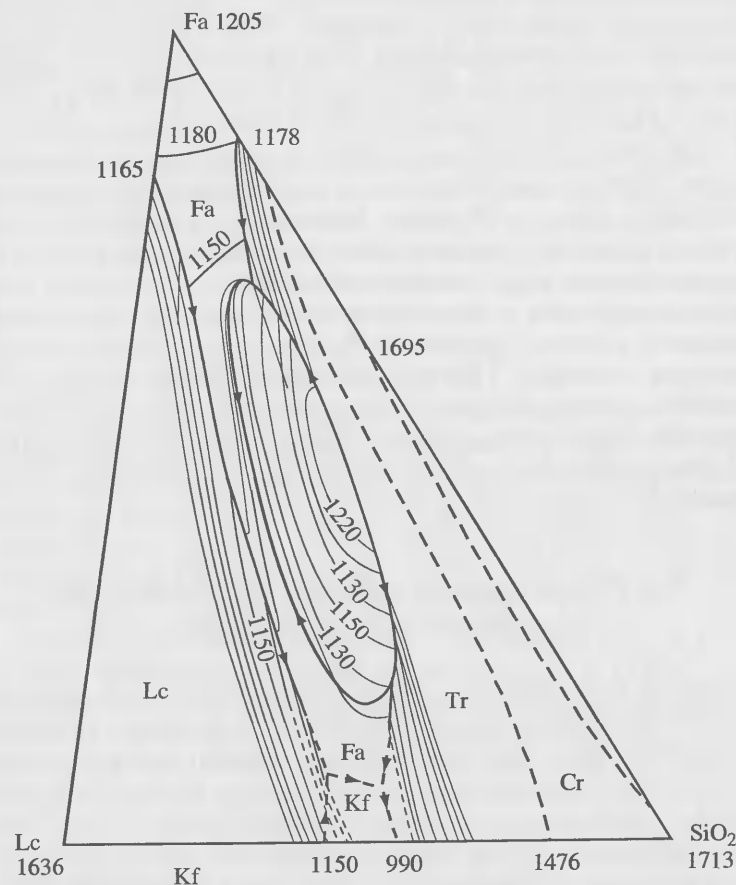


Рис. 9.5. Область расщепления в системе лейцит-фаялит-кремнезем [Koster van Groos, Willie, 1968]

Условные обозначения здесь и далее: Lc – лейцит, Фа – фаялит, Тр – тридимит, Cr – кристобалит, Ал – анортит, Мт – магнетит, Кф – К-полевой шпат, Ор – ортоклаз, Нф – нефелин, Wo – волластонит, Еп – энстатит, L – жидкость

Авторы всех работ, посвященных явлению расслаивания магматических расплавов рассматривают систему $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$, поэтому мы остановимся на ней подробнее. Чтобы приблизить составы расплавов в системе лейцит–фаялит–кремнезем к составам природных расплавов, мы провели серию опытов с добавками оксидов натрия, калия, кальция и магния. Исходной служила смесь, состоящая из лейцита (Lc), фаялита (Fa) и SiO_2 , состав которой на диаграмме, представленной на рис. 9.5, попадает в центр области несмесимости. Учитывая, что область расслаивания в системе лейцит–фаялит–кремнезем расположена над котектическим температурным минимумом, мы старались использовать добавки Na_2O , CaO и MgO в виде смесей, имеющих минимальную температуру плавления: Na_2O – в форме эвтектики $NaAlSi_3O_8 + SiO_2$ состава $Na_2Al_2Si_4O_{12}$; CaO – в форме анортита, волластонита и эвтектик $CaSiO_3 + SiO_2$ ($T_{пл} = 1709$ K) и $CaSiO_3 + CaAl_2Si_2O_8 + SiO_2$ ($T_{пл} = 1438$ K); MgO – в форме эвтектики $MgSiO_3 + SiO_2$. Детальное описание техники эксперимента, методов приготовления шихты и анализа шихты и продуктов можно найти в работе [Бобылев, Анфилов, 1980б].

Результаты этих исследований показали, что ни при каких условиях добавки петрогенных оксидов (за исключением P_2O_5) к расплавам системы лейцит–фаялит–кремнезем не позволяют приблизить составы несмешивающихся жидкостей к составам природных расплавов. При содержании 1.0–2.0 мас.% P_2O_5 можно получить составы, близкие к природным, и насыщенный железом расплав, который можно рассматривать как источник железа при формировании магматических магнетитовых месторождений.

9.3. Структурный анализ несмесимости в силикатных расплавах

Явление несмесимости в силикатных расплавах до сих пор не получило надежного теоретического и экспериментального обоснования. При попытках связать ширину поля ликвации в бинарных расплавах с такими параметрами, как ионный радиус, ионный потенциал и сила поля катиона [Роусон, 1970; Варшал, 1981; Анфилов, 1975], была установлена связь между свойствами катионов и склонностью расплавов к расслаиванию, но ни предсказать, ни объяснить расслаивание с помощью выявленных закономерностей нельзя. Теория спинодального распада гомогенных растворов, использованная в работе [Андреев и др., 1974], позволяет объяснить появление устойчивых флуктуаций

концентраций, являющихся зародышами новой фазы, но не дает ответа на вопрос, почему в одних системах такие флуктуации возникают, а в других расплавы остаются гомогенными во всем диапазоне составов. Метод оценки свободной энергии гомогенного расплава и расплавов, образующихся в результате ликвации, предложенный Кюри, и использованный впоследствии в работе [Пугин, Хитаров, 1984], основан на элементарной ошибке. Значения свободной энергии расплава, рассчитанные для температуры ликвидуса (T_L), когда соблюдается равенство $\Delta G_{T_L}^{TB} = \Delta G_{T_L}^{распл}$, авторы экстраполировали в область температур $T > T_L$ без учета изменений зависимости теплоемкости от температуры, происходящих при переходе из твердого состояния в жидкое. Естественно, что полученные таким способом значения $\Delta G_T^{распл}$ не имеют ничего общего с реальными величинами.

Следует отметить, что термодинамический метод принципиально не применим для объяснения природы ликвации. С его помощью можно рассчитать энергетику фазового разделения, но нельзя предсказать, при каких температуре и составе расплава это разделение произойдет. Только исследование структуры силикатных расплавов и выявление структурных факторов, приводящих к разделению расплава на две фазы, поможет понять механизм несмесимости и определить роль ликвации в магматических расплавах.

Расслаивание как структурное преобразование расплава представляет собой процесс перегруппировки структурных элементов изначально гомогенного расплава в контрастные по составу и строению области системы, отделенные друг от друга фазовыми границами. С учетом сказанного рассмотрим зависимость строения силикатного расплава от состава и структурные факторы, обуславливающие расслаивание.

Анализ электронного строения тетраэдров SiO_4 в кристаллических силикатах, расплавах и стеклах (см. гл. 1) показал, что симметрия тетраэдров SiO_4 и энергия связи Si–O существенно зависят от соотношения концевых и мостиковых атомов кислорода в тетраэдре. Именно эти различия являются причиной того, что кристаллические силикаты, как правило, построены из структурных единиц одного типа. В расплавах различия в электронном строении тетраэдров SiO_4 компенсируются их различным положением в силикатных анионах. Например, резко различные по симметрии тетраэдры Q^1 и Q^2 хорошо совмещаются в цепных анионах $Si_n O_{3n+1}^{2(n+1)-}$ благодаря тому, что тетраэдры Q^1 располагаются на концах цепей, а тетраэдры Q^2 – во внутренних звеньях. Значительно хуже совмещаются тетраэдры Q^2 и Q^3 , поэтому в

силикатных расплавах не обнаружены сдвоенные цепочки $\text{Si}_{4n}\text{O}_{11n}^{6n-}$. Их формирование происходит на стадии кристаллизации амфиболов при активном участии сильных катионов Mg^{2+} , Fe^{2+} и Al^{3+} , образующих в кристаллических силикатах катионный мотив структуры [Белов, 1976].

По мере увеличения содержания SiO_2 в расплаве происходит полимеризация тетраэдров SiO_4 , которая определяется числом мостиковых связей на 1 моль расплава и выражается в последовательной замене тетраэдров Q^0 на тетраэдры $Q^1, \dots, Q^4$, однако до появления в расплаве тетраэдров Q^4 структура расплава остается однородной. С появлением тетраэдров Q^4 ситуация резко меняется, и в расплаве начинают формироваться глобулы, внутренняя часть которых сложена этими тетраэдрами, а поверхностный слой – тетраэдрами Q^3 ; как следствие расплав приобретает микронеоднородное строение [Анфилов и др., 1987]. Такое распределение обусловлено структурной несовместимостью тетраэдров Q^3 и Q^4 . При размещении Q^3 в поверхностном слое различия в симметрии и энергии связей Si–O в тетраэдрах Q^3 и Q^4 компенсируются поверхностными силами.

Наличие микрогетерогенной структуры и ее характер – ключевые факторы для понимания природы ликвации в силикатных расплавах, причем наиболее важным является то, что микрогетерогенность, фиксируемая при быстрой заалке как микроликвация, возникает только с появлением в расплаве заметных количеств тетраэдров Q^4 , а одна из жидких фаз, образующихся в результате расслаивания расплава, должна быть обязательно обогащена свободным кремнеземом.

Для объяснения механизма расслаивания в силикатных расплавах мы использовали аналогию между микрогетерогенным расплавом, устойчивыми эмульсиями и лиофильными коллоидными растворами [Анфилов и др., 1981]. Устойчивость таких систем лимитируется величиной свободной межфазной энергии, значение которой должно находиться в пределах $0 < \sigma_{1,2} < \sigma_m$, где σ_m – граничное значение межфазной поверхностной энергии [Рибиндер, 1958]

$$\sigma_m = \gamma \frac{RT}{N_A \delta^2}, \quad (9.1)$$

γ – безразмерный коэффициент, равный 30; N_A – число Авогадро; δ – средний размер частиц, участвующих в броуновском движении. При температуре 1300–1600 К и $\delta \approx 10^{-8}$ м значение σ_m составляет $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ кг/см². В устойчивых эмульсиях величина $\sigma_{1,2}$

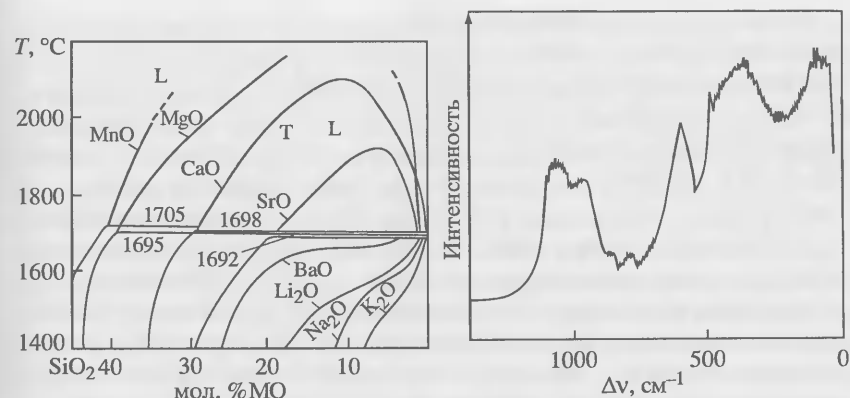


Рис. 9.6. Области расслаивания в бинарных силикатных системах MO–SiO₂

Рис. 9.7. Спектр КР стекла 0.28CaO · 0.72SiO₂ [McMillan, 1984]

варьирует в пределах $(1-2) \cdot 10^{-5}$ кг/см² [Адамсон, 1979]. При меньших значениях $\sigma_{1,2}$ диспергирование доходит до молекулярного уровня, а при $\sigma_{1,2} > 2 \cdot 10^{-5}$ кг/см² происходит разделение расплава на две жидких или жидкую и твердую фазы.

В бинарных силикатных системах $\text{M}_x\text{O}-\text{SiO}_2$ стабильная ликвация наблюдается только в расплавах с двухвалентными катионами. На диаграммах состояния этих систем область ликвации находится над полем кристаллизации SiO_2 , и линия ликвидуса, ограничивающая это поле, продолжается выше температуры ликвидуса в виде границы области ликвации, причем одна из жидких фаз на 98 мол.% состоит из SiO_2 (рис. 9.6). Такое положение границы ликвации и линии ликвидуса хорошо согласуется с эволюцией структуры силикатного расплава, обусловленной полимеризацией тетраэдров Q^n , и точки на этих линиях можно рассматривать как значения концентраций в расплаве, отвечающих условию $\sigma_{1,2} = \sigma_m$. Ниже температуры ликвидуса, ограничивающей область ликвации, расплав распадается с образованием кристаллов SiO_2 , выше этой температуры – на жидкость, обогащенную оксидом металла и жидкость, близкую по составу к расплавленному SiO_2 . Растворимость оксидов металлов во второй жидкой фазе мала, поэтому температура ликвидуса в области несмесимости, равная 1695 ± 5 °C, в бинарных системах практически не зависит от типа катиона.

Устойчивость микронеоднородного силикатного расплава определяется межфазной поверхностной энергией, которая зависит от характера взаимодействия поверхностей глобул SiO_2 и матриц, состоящих из силикатных анионов. Поэтому необходимо установить структурные факторы, определяющие величину $\sigma_{1,2}$.

Очевидно, что если анионы матрицы, как и поверхностный слой глобул SiO_2 , построены из тетраэдров Q^3 , то $\sigma_{1,2} \approx 0$. Диспергирование в такой системе доходит до "молекулярного" уровня, и расплав выше температуры плавления диоксида кремния будет устойчив вплоть до чистого SiO_2 . При содержании $\text{SiO}_2 > 66,6$ мол.% в расплавах наряду с тетраэдрами Q^3 присутствуют тетраэдры Q^2 , Q^1 и Q^0 , при этом межфазная поверхностная энергия будет тем выше, чем больше дисперсия распределения концентраций тетраэдров Q^n . Например, по данным спектроскопии КР [Matson et al., 1983] в высококремнеземистых стеклах систем $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ существуют только тетраэдры Q^4 и Q^3 , тогда как в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и особенно $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ появляются значительные количества тетраэдров Q^2 . В соответствии с этим в двух последних системах наблюдается метастабильная ликвация в области высоких содержаний SiO_2 [Андреев и др., 1974].

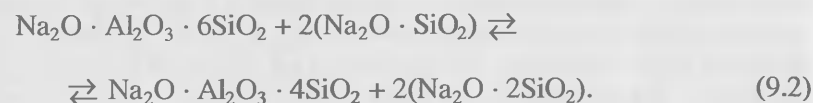
Еще больше дисперсия распределения тетраэдров Q^n в системах с двухвалентными катионами, для которых характерны широкие области стабильной ликвации. Анализ спектра КР стекла состава $0,28\text{CaO} \cdot 0,72\text{SiO}_2$, лежащего на границе области несмешиваемости, (рис. 9.7) показал, что кроме тетраэдров Q^3 (полоса с максимумом в области 1070 см^{-1}) в стекле в больших количествах присутствуют тетраэдры Q^2 (950 см^{-1}) и в незначительных количествах – анионы SiO_4^{4-} (870 см^{-1}). Асимметрия пика с максимумом 950 см^{-1} свидетельствует также о присутствии тетраэдров Q^1 (плечо в области 900 см^{-1}).

В системах с контрастными по кислотно-основным свойствам оксидами металла появляется дополнительный фактор, способствующий увеличению межфазной энергии. При изучении стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ методом спектроскопии КР установлено [Бобылев и др., 1987а], что катионы K^+ в них координируются концевыми атомами кислорода тетраэдров Q^3 , а катионы Ca^{2+} ассоциированы с тетраэдрами Q^2 , Q^1 и Q^0 . Такое распределение катионов должно неизбежно привести к увеличению межфазной поверхностной энергии на границе раздела глобул SiO_2 и матрицы. В системах с оксидами, более контрастными по кислотно-основным свойствам, например $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, при добавлении сильного основания к бинарному расплаву со слабым основанием происходит дополнительная полимеризация тетраэдров Q^n , которая фиксируется по увеличению активности слабого основания в расплавах с постоянной концентрацией SiO_2 . В связи с этим для системы $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ можно ожидать расширения поля ликвации по сравнению с полем ликвации бинарной системы $\text{FeO}-\text{SiO}_2$. В действительности этого не происходит,

так как добавление K_2O к расплаву $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ приводит к резкому снижению температуры ликвидуса, в результате чего купол ликвации опускается ниже этой температуры. Влияние щелочного компонента на стабильность гомогенного раствора четко проявляется в области метастабильной ликвации, причем оно оказывается тем сильнее, чем больше различие кислотно-основных свойств оксидов [Галахов и др., 1979].

Особую роль в структуре силикатных расплавов играет Al_2O_3 . Известно, что атомы алюминия способны замещать атомы кремния с образованием трехмерной каркасной структуры с равномерным распределением тетраэдрических катионов Al^{3+} , Si^{4+} и катионов металла M^+ или M^{2+} . Влияние Al_2O_3 на устойчивость силикатных расплавов обсуждено в работах [Greig, 1927a,b; Levin, Block, 1958] и наиболее детально в исследовании [Варшал, 1981]. В настоящее время Al_2O_3 общепризнан как сильнейший гомогенизатор ликвидирующих расплавов и стекол. Варшал считает, что стабилизирующая роль Al_2O_3 реализуется путем взаимодействия глинозема как с высококремниевой фазой, так и с фазой, обогащенной оксидами металлов, причем в зависимости от типа катиона реализуется либо первый, либо второй вариант взаимодействия. В качестве примера, показывающего роль катионов, автор использует зависимость величины понижения температуры ликвации от электроотрицательности катионов. Однако предположение о характере распределения Al_2O_3 является умозрительным, и прямых доказательств, подтверждающих это предположение, не приведено.

Предложенная нами в работе [Быков и др., 1996] двухструктурная модель строения алюмосиликатных расплавов позволяет иначе объяснить стабилизирующую роль Al_2O_3 . В зависимости от отношения $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в силикатном компоненте взаимодействие между силикатной и алюмосиликатной составляющими системы приводит лишь к выравниванию степени полимеризации силикатного и алюмосиликатного структурных мотивов расплава



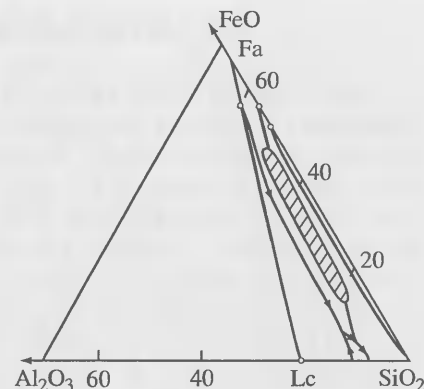
На основании этого можно сделать вывод, что стабилизирующая роль Al_2O_3 обусловлена главным образом увеличением растворимости оксидов металла в расплавленном кремнеземе за счет вхождения катионов вместе с Al_2O_3 в структуру SiO_2 . Благодаря этому происходит сужение поля несмешиваемости рас-

плавов и одновременно резко понижается температура ликвидуса SiO_2 . В результате область ликвации, как и в случае системы $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, "проваливается" под линию ликвидуса, ограничивающую поле кристаллизации SiO_2 .

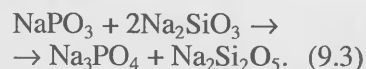
Важно отметить, что расслаивание в алюмосиликатных системах принципиально ничем не отличается от расслаивания расплавов без Al_2O_3 . Так же, как и в силикатных системах, один из расплавов обогащен избыточным кремнеземом, причем коннды, соединяющие составы двух равновесных расплавов в системах с Al_2O_3 , идут параллельно стороне $\text{MO}-\text{SiO}_2$, т.е. область ликвации в системе $\text{MO}-\text{SiO}_2$ при добавлении Al_2O_3 смещается внутрь треугольника $\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ параллельно самой себе. В соответствии с этим и микрогетерогенная структура в алюмосиликатных расплавах должна состоять из глобул SiO_2 , содержащих алюмосиликатный компонент $\text{M}_x\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, и матрицы из небольших по размерам силикатных анионов. И в матрице, и в глобулах, растворяется небольшое количество Al_2O_3 , но в основном она имеет силикатный состав. Как и в силикатном расплаве, добавление оксида, резко отличного по кислотно-основным свойствам, приводит к расширению поля метастабильной ликвации. Несколько иная ситуация имеет место в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, область метастабильной ликвации которой благодаря резкому снижению температуры ликвидуса оказывается выше поверхности ликвидуса, и в ней появляется новая область стабильной ликвации. Но и в этой системе расплав с высоким содержанием SiO_2 на 82 % состоит из нормативного кварца, 11% фаялита и 7% калиевого полевого шпата (рис. 9.8).

Среди систем с петрогенными оксидами система $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ является исключением, хотя аналогичные фазовые отношения следует ожидать при замене K_2O на Rb_2O и Cs_2O или FeO на более слабое основание, например H_2O или Fe_2O_3 . В последнем случае ликвация возможна и при замене K_2O на Na_2O . Исключения составляют расплавы, появляющиеся в системе лейцит-фаялит-кремнезем с добавлением P_2O_5 , приводящем к резкому расширению поля ликвации в этой системе. При расслаивании расплав с содержанием 51.5 мас.% SiO_2 распадается на фазы, содержащие соответственно 70.6 и 31.8 мас.% SiO_2 . Концентрация FeO в этих расплавах равна 11.1 и 58.9 мас.%, а Al_2O_3 – 11.7 и 1.8 мас.% соответственно [Visser, Koster Van Groos, 1979]. С целью выяснить положение фосфора в структуре силикатного расплава и его роль в процессе ликвации, мы исследовали стекла состава $x\text{NaPO}_3 \cdot (100-x)\text{Na}_2\text{SiO}_3$ методом спектроскопии КР [Быков и др., 1991а]. Было показано, что при добавле-

Рис. 9.8. Проекция областей расслаивания в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ на плоскость $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, построенная по данным работы [Visser, Koster van Groos, 1979]

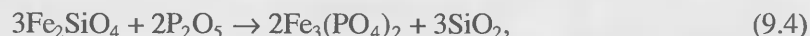


нии NaPO_3 к расплаву Na_2SiO_3 протекает следующая обменная реакция:



Как кислота P_2O_5 более сильная, чем SiO_2 , поэтому она отбирает кислород у кремния, и формирует элементы со структурой расплавленного ортофосфата натрия. Поэтому равновесие реакции смещено вправо. Дефицит кислорода у атомов кремния приводит к полимеризации силикатных анионов с образованием тетраэдров Q^3 вместо тетраэдров Q^2 , при этом в стекле не возникает никаких смешанных силикатно-фосфатных анионов.

В системе лейцит-фаялит-кремнезем при добавлении P_2O_5 должна протекать аналогичная реакция



в результате которой появятся тетраэдры Q^4 , что приведет к формированию микрогетерогенной структуры и в конечном итоге – к расслаиванию расплава.

Еще более контрастное разделение расплава на фосфатную и силикатную жидкости наблюдается в системах нефелин-апатит- $\text{NaPO}_3-\text{H}_2\text{O}$ и альбит-апатит- $\text{NaPO}_3-\text{H}_2\text{O}$; силикатный расплав содержит 98 мас.% SiO_2 , а фосфатный – всего 0.18 мас. % SiO_2 [Сук, 1991].

Таким образом, во всех экспериментально изученных силикатных и алюмосиликатных системах расслаивание расплава приводит к образованию жидкости, насыщенной кремнеземом. Расслаиванию предшествует появление микрогетерогенной структуры, основу которой составляют глобулы со структурой расплавленного кремнезема, и матрица, обогащенная оксидами металлов, состоящая из небольших силикатных анионов. Фактором, способствующим ликвации, является большая дисперсия распределения концентраций тетраэдров Q^n с различным числом мостиковых и концевых атомов кислорода. Дисперсия резко возрастает, если в расплаве есть пары контрастных по кислотно-основным свойствам оксидов металлов.

9.4. Метастабильная ликвация

Метастабильной ликвацией называют процесс фазового разделения жидкости, находящейся в стеклообразном состоянии. Впервые метастабильную ликвацию в стеклах описал Roy [Roy, 1960]. Позже Галахов [Галахов, 1962] показал, что это явление может быть предсказано и объяснено на основе изучения диаграмм состояния. Несмотря на то что стекла широко распространены в магматических породах, и состав их меняется в широких пределах (от базальта до риолита), нам известна только одна работа [Короновский и др., 1976], в которой природные стекла были исследованы с целью обнаружения в них метастабильной ликвации. Отсутствие у петрографов интереса к этому явлению можно объяснить двумя причинами: во-первых, метастабильная ликвация возникает после превращения расплава в стекло, и поэтому специалисты по магматическим расплавам не обращают на нее внимания; во-вторых, явление метастабильной ликвации затушевывается процессами раскристаллизации стекла и первичную структуру стекла восстановить бывает трудно.

Рассмотрим ряд силикатных и алюмосиликатных систем, в которых обнаружена метастабильная ликвация. Как мы уже сказали, метастабильная ликвация имеет место в стеклообразном состоянии, но принципиально формы ее проявления и механизм расслаивания не отличаются от таковых в жидкости. Четкой границы между стабильной и метастабильной ликвацией не существует. Фазовая диаграмма системы с метастабильным расслаиванием представлена на рис. 9.9. Линия ликвидуса при наличии метастабильной ликвации имеет S-образную форму, и критическая кривая, ограничивающая области двух фаз, проходит ниже линии ликвидуса. При быстрой закалке расплава, перегретого выше температуры ликвидуса, он закаливается в однородное стекло, и расслаивание происходит в стеклообразном состоянии при соответствующей тепловой обработке стекла. Зависимость мутности стекла состава $14\text{Na}_2\text{O} \cdot 86\text{SiO}_2$ от температуры приведена на рис. 9.10. Видно, что интервал расслаивания находится между 770 и 600 °C. Ниже 600 °C расслаиванию препятствует высокая вязкость стекла, выше 770 °C находится область однородных стекол. Бинодальная кривая, ограничивающая область расслаивания стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (рис. 9.11) по форме полностью соответствует форме критических кривых, ограничивающих области несмешиваемости в бинарных силикатных расплавах. Области метастабильной ликвации в тройных системах $\text{M}_x\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ примыкают к областям стабильной ликвации и являются их продолжением

Рис. 9.9. Купол метастабильной ликвации в системе $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [Андреев и др., 1974]

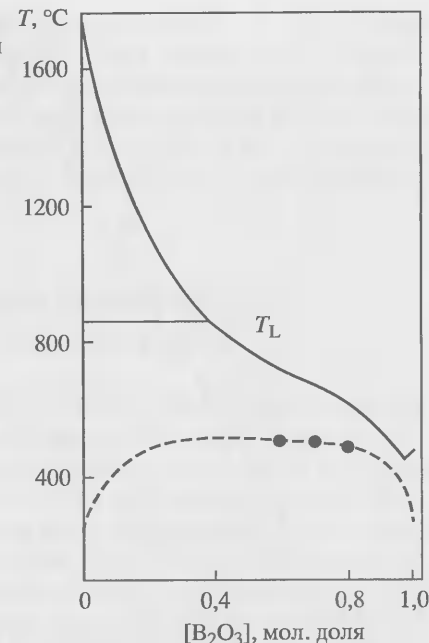
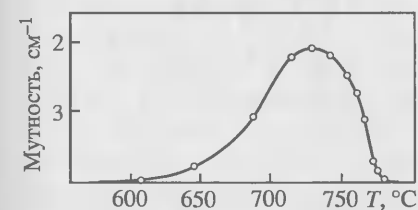


Рис. 9.10. Изменение мутности стекла состава $0.14\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.86\text{SiO}_2$ в температурном интервале 550–800 °C [Андреев и др., 1974]



в область стеклообразного состояния (рис. 9.12), причем в системах с двухвалентными катионами их границы приближаются к составам с отношением $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, характерным для большинства магматических расплавов.

Чтобы понять природу метастабильной ликвации, обратим внимание на сходство процессов, происходящих при кристаллизации и расслаивании расплавов в бинарных силикатных системах. И в том, и в другом случае из расплава удаляется избыточный кремнезем либо в форме кристаллов соответствующих модификаций SiO_2 , либо в форме расплава, содержащего 97–98 мас.% SiO_2 . Метастабильная ликвация наблюдается в стекле, охлажденном намного ниже темпера-

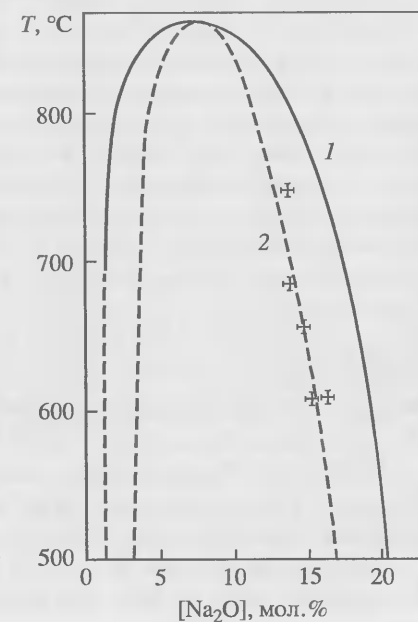


Рис. 9.11. Бинодальная (1) и спинодальная (2) кривые в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [Андреев и др., 1974]

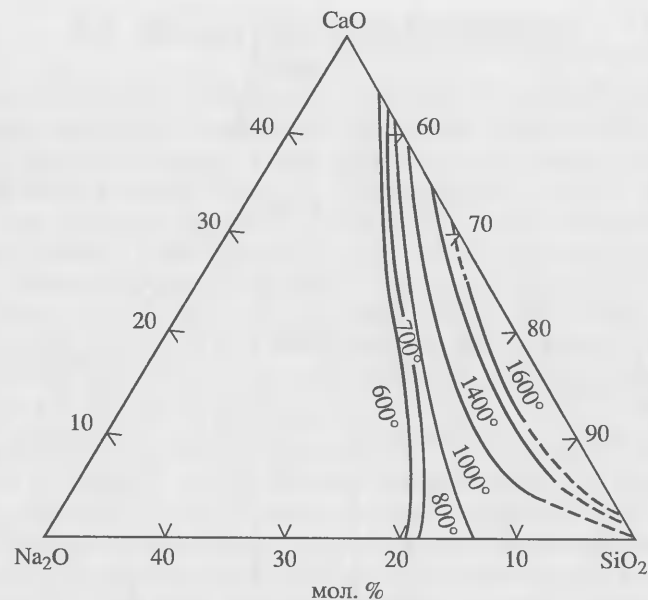


Рис. 9.12. Области метастабильной ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [Андреев и др., 1974]

туры ликвидуса. В этих условиях тепловая обработка стекла должна приводить к кристаллизации кварца, но вместо этого происходит метастабильное расслаивание – процесс выделения кремнезема из неустойчивого метастабильного стекла, который при малых значениях коэффициентов диффузии происходит легче, чем формирование упорядоченной кристаллической структуры SiO_2 и требует меньших перемещений частиц. Совместимость метастабильной ликвации и кристаллизации установлена экспериментально в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В области составов между $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и SiO_2 первой ступенью структурного преобразования является метастабильная ликвация, которая обнаруживается при выдержке стекла при 480–500 °С. При этих же температурах вслед за развитием метастабильной ликвации начинается кристаллизация $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, значительно ускоряющаяся при 600–630 °С. В результате возникает двухфазная стеклокристаллическая система: дисиликат лития и стеклообразный кремнезем [Филиппович, Калинина, 1970].

Возможно, последовательное развитие процессов метастабильного расслаивания и кристаллизации, является причиной широкого развития сферолитовой кристаллизации. Наиболее часто это явление наблюдается в кислых эффузивах [Джрбамян, Фаворская, 1963; Волинец, 1973]. Часто сферолиты и матрица

различаются содержанием воды при равенстве концентраций других компонентов и, возможно, вода способствует метастабильному расслаиванию кислых вулканических стекол, но в каждом конкретном случае отнесение сферических образований в стеклах к продуктам расслаивания или кристаллизации можно сделать на основе специального исследования сферолитовой собирательной кристаллизации.

9.5. Неравновесная несмесимость в магматических расплавах

В магматических расплавах широко проявляется неравновесная несмесимость, обусловленная кинетическими факторами, препятствующими гомогенизации расплава. Наиболее часто это явление должно иметь место при взаимодействии расплава с контрастными по составу ксенолитами вмещающих пород или при внедрении расплава одного состава в камеру, заполненную расплавом другого состава. Наглядный пример неравновесной несмесимости приведен в работе [Yoder Jr., 1973]. Показано, что блоки риолита, помещенные в базальтовый расплав, плавятся и в течение длительного времени не растворяются в нем. В то же время тщательно перемешанные порошки базальта и риолита при плавлении образуют гомогенный расплав при любом соотношении базальта и риолита в исходной смеси. Это явление объяснено тем, что в отсутствие механического перемешивания выравнивание концентраций между базальтовым и риолитовым расплавами осуществляется только путем диффузии, скорость которой для таких компонентов, как Al_2O_3 и SiO_2 , даже в геологических масштабах времени очень мала. Встречная диффузия катионов щелочных и щелочно-земельных металлов в этих условиях также лимитируется скоростью диффузии катионов Al^{3+} и Si^{4+} , так как последние компенсируют заряды анионов кислорода и не могут перемещаться без катионов Al^{3+} . Это подтверждено экспериментальными данными Эпельбаума с соавт. [Эпельбаум и др., 1978], показавшими, что такие минералы, как анортит и нефелин, диффундируют в магматическом расплаве в форме "молекулярных" комплексов $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и NaAlSiO_4 . В этих условиях скорость взаимного перемешивания расплавов кислого и основного составов не превышает 0.1–0.2 м за 10^6 лет.

Продукты неравновесной и равновесной несмесимости различаются главным образом характером границ между несмешивающимися фазами. В первом случае она не является фазовой

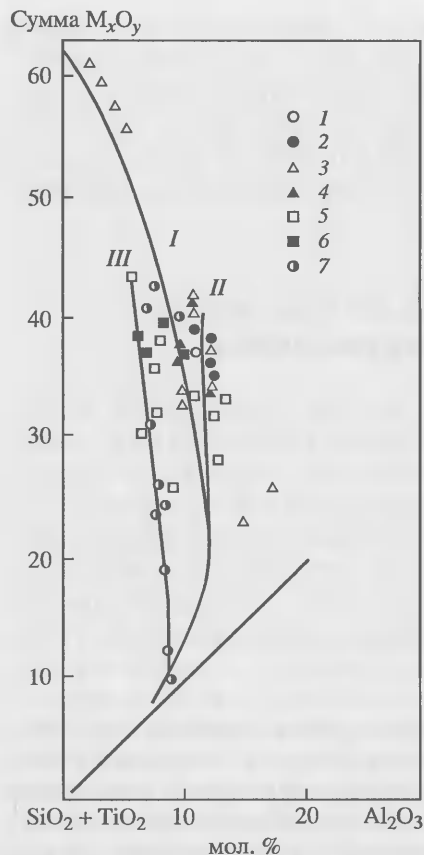


Рис. 9.13. Составы пород Скаергаардского дифференцированного интрузива

1 – состав исходного расплава; 2 – закаленные фации; 3 – породы расслоенной серии; 4 – породы боковой краевой группы; 5 – породы верхней краевой группы; 6 – феррогаббро; 7 – феррогаббро с гранофиром

и имеет диффузионный характер. В результате диффузионного обмена компонентами мелкие включения могут растворяться, образовывать при кристаллизации шлиры минералов, не характерных для вмещающих пород.

По-видимому, крупнейшим образованием, возникшим вследствие неравновесной несмесимости, является гранофировый силл в верхней части Скаергаардского расслоенного массива. На диаграмме составов пород расслоенных массивов (рис. 9.13) четко выделяются три области: I – составы оливин-пироксеновых кумуля-

тов, II – составы плагиоклазовых кумулятов, III – составы феррогаббро Скаергаардского массива. Обособленное положение на диаграмме занимают составы феррогаббро с гранофиром и собственно гранофиров. Они образуют свой тренд, и точки составов четко ложатся на линию, рассчитанную при добавлении к составу феррогаббро от 10 до 80 мас.% материала серых гнейсов.

Формирование феррогаббро с гранофиром и гранофирового силла происходило следующим образом: обломки серых гнейсов, попадая в расплав, плавилась, и благодаря малой скорости диффузионного обмена с расплавом интрузии поднимались в верхнюю часть камеры, занимая положение ниже верхней краевой зоны, которая к этому моменту уже закристаллизовалась. Крупные капли расплава достигали кровли камеры и накапливались в виде слоя расплава гранофирового состава. Мелкие обломки успевали перемешаться с материнским расплавом и при его

кристаллизации образовали шлировые скопления гранофира в габбро. Верхняя часть гранофирового расплава контактировала с застывшей породой, и поэтому граница между ними резкая, но, как и следовало ожидать, без явлений закалки. Нижняя часть слоя контактировала с расплавом габбро, и в этой части накапливался гибридный расплав, имевший состав, промежуточный между гранофиром и габбро. Плотность этого гибридного расплава была меньше, чем плотность расплавленного габбро, но больше, чем плотность гранофирового расплава, поэтому он занял промежуточное положение между слоем гранофира и габбро. После кристаллизации габбро часть гранофира осталась в расплавленном состоянии и образовала камеры внутри массива. Этот расплав мог внедряться по трещинам, возникавшим в массиве в процессе остывания, и образовывать секущие тела гранофира, описанные Уэйджером и Брауном на восточном побережье острова Кремерс в Скаергаарде [Уэйджер, Браун, 1979].

Неравновесная несмесимость приводит к образованию даек, сложенных основными и кислыми породами. Пример такой дайки описан Фогелем и Уилбандом [Vogel, Wilband, 1978], рассматривавшими это образование как продукт равновесной несмесимости, против чего справедливо возразил Мосвин с соавт. [Mosween et al., 1979].

В заключение необходимо отметить, что однозначно идентифицировать продукты неравновесной несмесимости удастся не всегда. В магматических породах встречаются так называемые гомеогенные включения округлой формы, которые могут возникать за счет захваченных расплавом ксенолитов при их частичном растворении и перекристаллизации без плавления. С учетом возможности длительного сосуществования контрастных по составу расплавов, образование которых не обусловлено расслаиванием, можно объяснить генезис таких образований, не прибегая к механизму равновесной несмесимости, и не вступая в противоречие с теорией строения расплава и экспериментальными данными.

Глава 10

СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

10.1. Плотность

Используя теорию анионных равновесий в силикатных расплавах, можно рассчитывать как средние числа структурных единиц в силикатных анионах и концентрации оксидов металлов в свободной форме, так и ряд физических свойств этих расплавов, в частности плотность. В общем виде плотность любого вещества можно представить как отношение суммы молекулярных масс компонентов к сумме их молекулярных объемов. Компонентами силикатных расплавов являются силикатные анионы с координирующими их катионами металлов, которые можно определить как полимерные комплексы, и свободный оксид металла. Исходя из этого, уравнение для плотности расплава будет иметь следующий вид:

$$\rho = \frac{M_{M_xO} N_{M_xO}^{cb} + \bar{M}_{пол} N_{пол}}{\bar{V}_{M_xO} N_{M_xO}^{cb} + \bar{V}_{пол} N_{пол}}, \quad (10.1)$$

где M_{M_xO} – молекулярная масса оксида металла, $\bar{M}_{пол}$ – средняя молекулярная масса полимерных комплексов, $\bar{V}_{M_xO}$ – молекулярный объем оксида металла в свободной форме, $\bar{V}_{пол}$ – средний молекулярный объем полимерных комплексов, $N_{M_xO}^{cb}$, $N_{пол}$ – мольные доли оксида металла в свободной форме и полимерных комплексов соответственно. Среднюю молекулярную массу полимерных комплексов можно определить из уравнения баланса масс

$$M_{M_xO} N_{M_xO} + M_{SiO_2} N_{SiO_2} = M_{M_xO} (N_{M_xO} - q) + \bar{M}_{пол} n_{пол}, \quad (10.2)$$

где N_{M_xO} и N_{SiO_2} – мольные доли M_xO и SiO_2 в расплаве, M_{SiO_2} – молекулярная масса SiO_2 , q – число молей оксида металла, который передал свой атом кислорода на образование концевых

атомов в тетраэдрах SiO_4 , $n_{пол}$ – число молей силикатных полимерных комплексов.

Подставим q в (10.2) и с учетом того, что $n_{пол} = n_{SiO_2} / \bar{X}_n$, получим

$$\bar{M}_{пол} = 2M_{M_xO} + \bar{X}_n / M_{SiO_2}. \quad (10.3)$$

При изменении состава силикатного расплава молекулярный объем полимерных комплексов меняется в широких пределах, но есть основание предполагать, что молекулярный объем группировок $-O-Si-O-$ в расплавленном кремнеземе и в силикатных анионах одинаков и равен мольному объему SiO_2 в стеклообразном кремнеземе. Аналогично можно предположить, что объем катионов металла, координирующих концевые атомы кислорода в тетраэдрах SiO_4 , и объем концевых атомов, которые в сумме образуют мольный объем оксида металла, связанного в полимерные комплексы, также не зависит от состава расплава и равен $\bar{V}_{M_xO}^{пол}$. При этом следует иметь в виду, что $\bar{V}_{M_xO}^{пол}$ не равен $\bar{V}_{M_xO}$ – мольному объему чистого расплавленного оксида металла, в то время как $\bar{V}_{M_xO}^{cb}$ – объем оксида металла в свободной форме – по определению должен быть равен V_{M_xO} . С учетом сказанного имеем

$$\bar{V}_{пол} = 2\bar{V}_{M_xO}^{пол} + \bar{X}_n V_{SiO_2}. \quad (10.4)$$

Подставив уравнения (10.3) и (10.4) в (10.1), получим:

$$\rho = \frac{M_{M_xO} N_{M_xO}^{cb} + (2M_{M_xO} + \bar{X}_n M_{SiO_2}) N_{пол}}{\bar{V}_{M_xO}^{cb} N_{M_xO}^{cb} + (2\bar{V}_{M_xO}^{пол} + \bar{X}_n V_{SiO_2}) N_{пол}}. \quad (10.5)$$

Для расплавов с оксидами щелочных металлов, в которых концентрация оксида металла в свободной форме при содержании $SiO_2 > 33.3$ мол.% практически равна нулю, уравнение (10.5) имеет более простую форму

$$\rho = \frac{2M_{M_2O} + \bar{X}_n M_{SiO_2}}{2\bar{V}_{M_2O}^{пол} + \bar{X}_n V_{SiO_2}}. \quad (10.6)$$

Средний размер силикатных анионов в этих расплавах

$$\bar{X}_n = \frac{2N_{SiO_2}}{N_{M_2O}}. \quad (10.7)$$

Подставив (10.7) в (10.6), получим

$$\rho = \frac{M_{M_2O} N_{M_2O} + M_{SiO_2} N_{SiO_2}}{\bar{V}_{M_2O}^{пол} N_{M_2O} + \bar{V}_{SiO_2} N_{SiO_2}}. \quad (10.8)$$

Уравнение (10.8) аналогично эмпирическому уравнению, предложенному Аппеном для расчета плотности стекол [Аппен, 1974].

Чтобы найти мольный объем SiO_2 в силикатных расплавах, можно использовать экспериментальные данные по плотности стеклообразного и расплавленного кремнезема [Мазурин и др., 1977]. Экспериментальные значения мольных объемов оксидов металлов, входящих в состав полимерных комплексов, отсутствуют. Для их определения мы использовали значения плотности бинарных расплавов для одного из составов, и по уравнению (10.8) нашли эмпирическое значение $\bar{V}_{M_xO}^{пол}$, которое затем использовали в расчетах плотности для всех остальных составов [Бобылев, Анфилогов, 1980а]. Результаты расчетов для расплавов, для которых применимо упрощенное уравнение (10.8), приведены на рис. 10.1 и 10.2.

Более сложная ситуация возникает, если в расплаве кроме силикатных анионов часть оксида металла находится в свободной форме. Примерами могут служить расплавы в системах $PbO-SiO_2$ и $MnO-SiO_2$. В случае расплавов $FeO-SiO_2$ необходимо учитывать, что при низких содержаниях SiO_2 часть оксида железа находится в форме Fe_2O_3 . Для расчета среднего числа тетраэдров SiO_4 в силикатных анионах в расплавах этих систем необходимо использовать уравнения (6.70). Результаты расчета плотности расплавов $PbO-SiO_2$ представлены на рис. 10.3. Концентрации оксида свинца в свободной форме взяты из работы [Shridhar, Jeffes, 1967]. Мольный объем оксида свинца, входящего в состав полимерных комплексов, определен так же, как при расчете плотности расплавов с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов.

Уравнение (10.6) можно обобщить на многокомпонентные системы, для которых оно будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\sum M_i N_i^{cb} \bar{M}_{пол} N_{пол}}{\sum \bar{V}_i^{cb} N_i^{cb} + \bar{V}_{пол} N_{пол}} = \\ &= \frac{\sum M_i N_i^{cb} + 2(\bar{M}_{M_xO} + \bar{X}_n M_{SiO_2}) N_{пол}}{\sum \bar{V}_i^{cb} N_i^{cb} + 2(\bar{V}_{M_xO}^{пол} + \bar{X}_n V_{SiO_2}) N_{пол}}. \end{aligned} \quad (10.9)$$

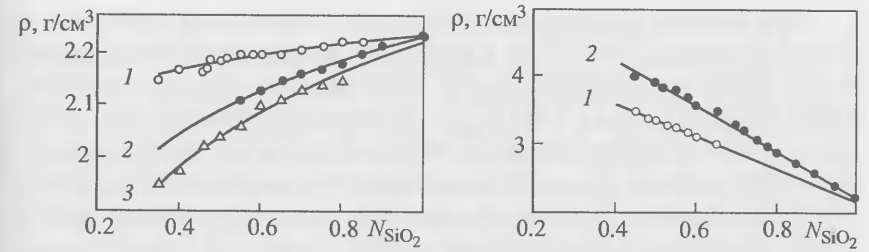


Рис. 10.1. Зависимость плотности от состава расплава Li_2O-SiO_2 (1), Na_2O-SiO_2 (2) и K_2O-SiO_2 (3) при 1673 К

Экспериментальные точки – данные работы [Мазурин и др., 1973], линии – расчет по уравнению (10.8)

Рис. 10.2. Зависимость плотности от состава расплава $BaO-SiO_2$ (1) и $SrO-SiO_2$ (2) при 1973 К

Экспериментальные точки – данные работы [Мазурин и др., 1977], линии – расчет по уравнению (10.8)

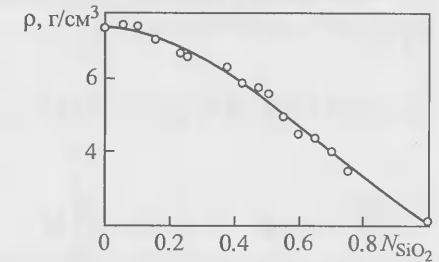


Рис. 10.3. Зависимость плотности от состава расплава системы $PbO-SiO_2$ при 1323 К

Экспериментальные точки – данные работы [Мазурин и др., 1973], линии – расчет по уравнению (10.8)

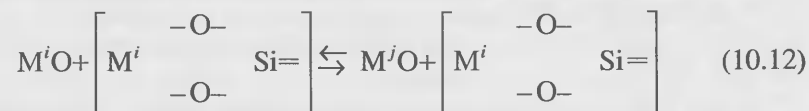
Здесь M_i – молекулярная масса оксида металла i -го сорта, $\bar{M}_{пол}$ – средняя молекулярная масса полимерных комплексов, $\bar{M}_{M_xO}$ – средняя молекулярная масса оксидов металлов в составе полимерных комплексов, $\bar{V}_i^{cb}$ – мольный объем оксида металла i -го сорта в свободной форме, $\bar{V}_{M_xO}^{пол}$ – средний мольный объем оксидов металлов в составе полимерных комплексов. Если известна суммарная концентрация оксида металла в свободной форме ($\sum N_i^{cb}$), можно рассчитать $\bar{X}_n$

$$\bar{X}_n = \frac{N_{SiO_2} (2 - \sum N_i^{cb})}{(1 - N_{SiO_2}) (1 - \sum N_i^{cb})}, \quad (10.10)$$

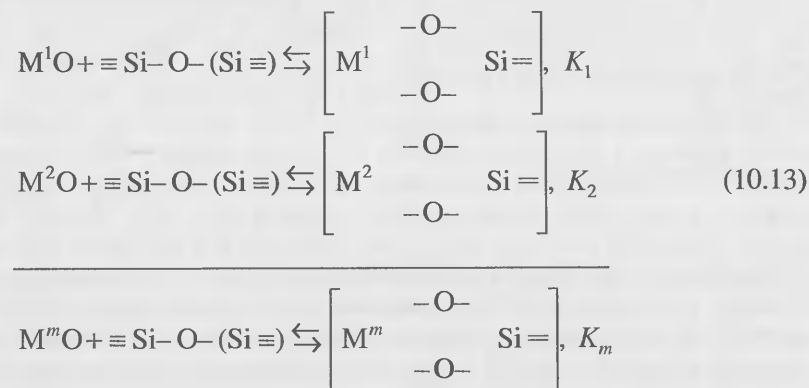
а затем суммарное число молей оксидов в полимерных комплексах ($\sum q_i$)

$$\sum q_i = \frac{2n_{SiO_2}}{\bar{X}_n}. \quad (10.11)$$

При расчете концентраций оксидов в свободной и связанной формах необходимо иметь в виду, что их распределение между этими формами неравномерно. Катионы сильных оснований, таких как K_2O , Na_2O , CaO и т.д., будут находиться преимущественно в составе полимерных комплексов, координируя концевые атомы кислорода, в то время как слабые основания (FeO , MnO , MgO) – в форме свободных оксидов. Поэтому, чтобы найти число молей связанного оксида данного сорта (q_i), необходимо учесть возможность протекания реакции обмена типа



В общем случае, при смешении m оксидов-модификаторов с кремнеземом процесс его деполимеризации разобьется на m параллельных реакций, которым соответствуют определенные константы равновесия (K_i):



Если провести последовательное вычитание каждой реакции из предыдущей, получим $(m-1)$ уравнение реакций катионного обмена типа (10.12), для которых можно записать систему независимых уравнений для констант равновесия (K_{ij}):

$$\begin{aligned} K_{1,2} &= \frac{K_1}{K_2} = \frac{q_1(n_2 - q_2)}{q_2(n_1 - q_1)} \\ K_{2,3} &= \frac{K_2}{K_3} = \frac{q_2(n_3 - q_3)}{q_3(n_2 - q_2)} \\ \dots &\dots \\ K_{m-1,m} &= \frac{K_{m-1}}{K_m} = \frac{q_{m-1}(n_m - q_m)}{q_m(n_{m-1} - q_{m-1})} \end{aligned} \quad (10.14)$$

где n_i – число молей i -го оксида-модификатора в одном моле расплава. Необходимые константы реакций деполимеризации (K_i) можно найти по данным об активности оксидов-модификаторов в соответствующих двойных системах или по термодинамическим данным. Таким образом, с учетом (10.11) имеется m уравнений с таким же числом неизвестных. Решив их относительно q_i , можно найти концентрации каждого оксида в свободной форме

$$N_i^{cb} = \frac{n_i - q_i}{\sum (n_i - q_i) + n_p}, \quad (10.15)$$

а также среднюю молекулярную массу и средний парциальный молярный объем связанных оксидов

$$\bar{M}_{M_xO} = \frac{\sum M_i q_i}{\sum q_i}, \quad (10.16)$$

$$v_{M_xO} = \frac{\sum \bar{V}_{M_xO} q_i}{\sum q_i}, \quad (10.17)$$

где n_p – число молей полимерных комплексов в одном моле расплава

$$n_p = \frac{n_{SiO_2}}{\bar{X}_n}. \quad (10.18)$$

Подставив после этого в уравнение (10.9) все необходимые величины, нетрудно рассчитать плотность любого расплава, содержащего кроме SiO_2 оксиды одно- и двухвалентных металлов.

Для проверки корректности метода мы рассчитали плотности ряда многокомпонентных расплавов. Величины парциальных молярных объемов связанных оксидов (табл. 10.1) были получены из данных по плотности расплавов двойных систем. Рассчитанные и экспериментальные значения плотности многокомпонентных расплавов приведены в табл. 10.2. Наиболее простым представляется расчет для расплавов системы CaO – FeO – SiO_2 ; можно ожидать, что при условии $\sum n_i \leq 2n_{SiO_2}$ сильное основание CaO полностью прореагирует с кремнеземом и его концентрация в свободной форме будет близка к нулю. Оксид, являющийся слабым основанием, взаимодействует с SiO_2 только частично и $\sum N_i^{cb} = N_{FeO}^{cb}$. Значения активности FeO взяты из работы [Bodsworth, 1959]. При расчетах использованы значения молярного объема жидкого вюстита, находящегося в равновесии с железом, так как экспериментальные данные по плотности получены также в этих условиях.

Таблица 10.1

Значения парциальных мольных объемов (см³) связанных оксидов при различных температурах

M _x O _y	T, K			
	1373	1473	1573	1673
Li ₂ O	15.48	15.96	16.44	16.92
Na ₂ O	26.79	27.43	28.07	28.71
K ₂ O	42.37	43.37	44.36	45.36
MgO	—	—	11.64	11.89
CaO	—	—	15.74	16.13
SrO	—	—	19.92	20.30
BaO	—	—	25.05	25.62
PbO	23.97	—	—	(25.60)
FeO	—	—	—	13.75
MnO	—	—	—	15.68
Al ₂ O ₃	—	—	35.60	36.64
SiO ₂	26.91	26.92	26.93	26.94

В остальных системах оксиды-модификаторы взаимодействуют с SiO₂ только частично, вследствие этого их концентрации в свободной форме (активности) соизмеримы. Основные трудности при расчетах плотности таких расплавов обусловлены отсутствием данных по активностям компонентов. Чтобы рассчитать концентрации свободных оксидов в многокомпонентной системе, необходимо знать уравнение, связывающее изменение энергии Гиббса реакции деполимеризации такой системы (ΔG) с соответствующими энергиями двойных систем (ΔG_i). В рамках теории идеальных растворов в качестве приближения можно воспользоваться следующим уравнением:

$$\Delta G = \frac{\sum \Delta G_i n_i}{\sum n_i} \quad (10.19)$$

Зная ΔG , можно найти константу равновесия реакции деполимеризации для данного разреза системы, а затем суммарную концентрацию свободных оксидов по уравнению, аналогичному уравнению (6.72):

$$K = \frac{8(1 - N_{\text{SiO}_2})(1 - \sum N_i^{\text{CB}})^2}{\sum N_i^{\text{CB}}(3N_{\text{SiO}_2} - 2N_{\text{SiO}_2} \sum N_i^{\text{CB}} + \sum N_i^{\text{CB}} - 1)} \quad (10.20)$$

T, K		
1773	1873	1973
17.41	17.89	—
29.35	29.99	—
46.35	47.35	—
12.14	12.39	12.64
16.52	16.92	17.30
20.68	21.05	21.43
26.19	26.75	27.32
—	—	—
—	—	—
—	—	—
37.71	38.70	39.70
26.94	26.95	26.96

шлакам [Брянцев, 1968]. Результаты расчетов и экспериментальные данные приведены в табл. 10.2. Неизвестные величины мольных объемов свободных оксидов MnO и MgO были оценены с помощью коэффициентов объемного расширения [Физико-химические свойства окислов, 1978] с учетом эффекта плавления в предположении, что изменение объема этих оксидов при плавлении равно соответствующей величине, характерной для "FeO". Полученные значения близки к значениям, найденным в

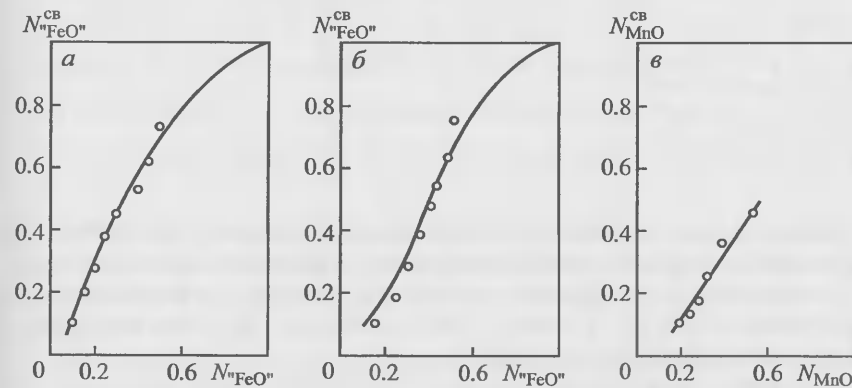


Рис. 10.4. Зависимость концентраций свободных оксидов "FeO" от состава расплава в системе 0.5CaO · 0.4SiO₂—"FeO" (а); 0.6CaO · 0.4SiO₂—"FeO" (б) и MnO в системе 0.6CaO · 0.4SiO₂—MnO (в)

Такое приближение позволяет определять концентрации свободных оксидов в расплавах, не очень богатых SiO₂ ($N_{\text{SiO}_2} < 0.5$). В качестве примера на рис. 10.4 приведены результаты расчета активностей "FeO" и MnO в расплавах CaO—"FeO"—SiO₂ и CaO—MnO—SiO₂ в сравнении с экспериментальными данными [Bodsworth, 1959; Abraham, 1960]. При больших значениях N_{SiO_2} расчет дает заниженные величины. С помощью этого метода рассчитаны плотности ряда расплавов, в том числе близких по составу к промышленным

Таблица 10.2

Результаты расчетов плотности многокомпонентных силикатных расплавов при 1673 К

N_{SiO_2}	N_{MgO}	N_{CaO}	N_{FeO}	N_{MnO}
0.436	—	0.498	0.066	—
0.447	—	0.182	0.371	—
0.444	—	0.096	0.460	—
0.350	—	0.135	0.515	—
0.305	—	0.194	0.501	—
0.303	—	0.148	0.549	—
0.295	—	0.103	0.603	—
0.298	—	0.052	0.650	—
0.351	0.357	—	0.292	—
0.414	0.344	—	0.242	—
0.430	0.283	—	0.287	—
0.441	0.260	0.074	0.225	—
0.448	0.268	0.057	0.227	—
0.457	0.274	0.038	0.231	—
0.306	—	—	0.595	0.099
0.304	—	—	0.556	0.140
0.280	—	—	0.439	0.281
0.283	—	—	0.340	0.377
0.288	—	—	0.144	0.568
0.378	—	0.230	0.343	0.050
0.378	—	0.132	0.336	0.154
0.373	—	0.140	0.338	0.149
0.386	—	0.179	0.326	0.109

* I — полуэмпирический расчет, II — теоретический расчет, III — экспериментальные значения.

** [1] — [Lee, Gaskell, 1974], [2] — [Мазурин и др., 1977], [3] — [Брянцев, 1968], [4] — [Соколов и др., 1970].

работе [Grau, Masson, 1976] другим методом. Большинство экспериментальных данных получено с использованием метода максимального давления в газовом пузырьке с относительной погрешностью 5% [Брянцев, 1968]. Ошибки расчетов не превышают погрешности эксперимента.

Металлургические шлаки и магматические расплавы в значительных количествах содержат глинозем. Особенностью этого оксида является его амфотерность, поэтому в зависимости

$\rho, \text{г/см}^3$			Литература **
I	II	III	
2.80	2.78	2.73	[1]
3.13	3.13	3.09	[1]
3.24	3.24	3.21	[1]
3.38	3.38	3.40	[1]
3.49	3.51	3.44	[2]
3.55	3.58	3.51	[2]
3.63	3.65	3.58	[2]
3.68	3.69	3.67	[2]
3.14	3.16	3.20	[2]
3.00	3.02	3.11	[3]
3.04	3.05	3.14	[3]
2.96	2.97	2.96	[3]
2.95	2.96	3.00	[3]
2.94	2.95	3.04	[3]
3.69	—	3.69	[2]
3.68	—	3.68	[2]
3.70	—	3.69	[2]
3.67	—	3.67	[2]
3.61	—	3.65	[2]
3.33	—	3.40	[4]
3.42	—	3.54	[4]
3.42	—	3.50	[4]
3.49	—	3.60	[4]

от состава расплава он может играть роль комплексобразователя или модификатора. Таким поведением Al_2O_3 обусловлена определенная специфика расчетов плотностей жидких алюмосиликатов.

Рассмотрим алгоритм метода расчета плотности алюмосиликатных расплавов при условии, что $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq \sum N_i$ и $N_{\text{SiO}_2} \geq 2N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. В этом случае Al_2O_3 входит в силикатные полианионы в качестве комплексобразователя и формирует тетраэд-

ры AlO_4 . Если $\sum N_i^{\text{св}} \approx 0$, уравнение (10.1) упрощается:

$$\rho = \frac{\bar{M}_p}{\bar{V}_p}. \quad (10.21)$$

Выразим $\bar{M}_p$ через молекулярные массы оксидов

$$\bar{M}_p = \bar{z} M_{\text{M}_x\text{O}} + \bar{X}_n M_{\text{SiO}_2} + \frac{1}{2} \bar{Y}_n M_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (10.22)$$

где $\bar{z}$ – среднее число молекул оксида-модификатора, связанного в полимерном комплексе, $\bar{Y}_n$ – среднее число тетраэдров AlO_4 в полимерном комплексе. Аналогичное уравнение можно записать для мольного объема полимера:

$$\bar{V}_p = \bar{z} \bar{V}_{\text{M}_x\text{O}}^{\text{св}} + \bar{X}_n \bar{V}_{\text{SiO}_2} + \frac{1}{2} \bar{Y}_n \bar{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3}', \quad (10.23)$$

где $\bar{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3}'$ – парциальный молярный объем Al_2O_3 , который, очевидно, не равен мольному объему чистого глинозема, так как в рассматриваемых нами алюмосиликатных расплавах алюминий находится только в четверной координации. Если учесть, что

$$\bar{X}_n = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_p} \quad \text{и} \quad \bar{Y}_n = \frac{2n_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{n_p}, \quad (10.24)$$

выражения (10.22) и (10.23) преобразуются к виду

$$\bar{M}_p = (\bar{z} n_p M_{\text{M}_x\text{O}} + M_{\text{SiO}_2} n_{\text{SiO}_2} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3} n_{\text{Al}_2\text{O}_3}) n_p, \quad (10.25)$$

$$\bar{V}_p = (\bar{z} n_p \bar{V}_{\text{M}_x\text{O}}' + \bar{V}_{\text{SiO}_2} n_{\text{SiO}_2} + \bar{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3}' n_{\text{Al}_2\text{O}_3}) n_p. \quad (10.26)$$

Нетрудно видеть, что $\bar{z} n_p = n_{\text{M}_x\text{O}}$. Кроме того, для 1 моля расплава справедливо $n_i = N_i$. Подставив соотношения (10.25) и (10.26) в (10.21), получим

$$\rho = \frac{\sum M_i N_i + M_{\text{SiO}_2} N_{\text{SiO}_2} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3} N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\sum \bar{V}_i' N_i + \bar{V}_{\text{SiO}_2} N_{\text{SiO}_2} + \bar{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3}' N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}. \quad (10.27)$$

Таким образом, плотность алюмосиликатных расплавов, в которых отсутствуют оксиды-модификаторы в свободной форме, может быть рассчитана по аддитивному уравнению. Экспериментально найденные и рассчитанные плотности расплавов систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ удовлетворительно согласуются между собой (табл. 10.3). Величина $\bar{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3}'$ определена методом подбора и постоянна при данной температуре (см. табл. 10.1).

Таблица 10.3

Результаты полуэмпирического расчета ($\rho_{\text{пэ}}$) и экспериментальные значения ($\rho_{\text{эксп}}$) плотности (г/см^3) алюмосиликатных расплавов при 1773 К

N_{SiO_2}	$N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_{\text{Na}_2\text{O}}$	N_{MgO}	N_{CaO}	$\rho_{\text{пэ}}$	$\rho_{\text{эксп}}$
0.672	0.049	0.279	—	—	2.225	0.223
0.747	0.054	0.199	—	—	2.238	2.229
0.601	0.060	0.339	—	—	2.225	2.219
0.743	0.096	0.161	—	—	2.269	2.265
0.668	0.103	0.229	—	—	2.266	2.263
0.600	0.119	0.281	—	—	0.268	2.262
0.673	0.138	0.189	—	—	2.291	2.278
0.500	0.149	0.351	—	—	0.279	2.274
0.596	0.163	0.241	—	—	2.299	2.296
0.558	0.221	0.221	—	—	2.336	2.332
0.501	0.252	0.247	—	—	2.350	2.358
0.520	0.235	—	0.245	—	2.517	2.554
0.550	0.216	—	0.234	—	2.498	2.527
0.596	0.194	—	0.210	—	2.473	2.486
0.639	0.174	—	0.187	—	2.549	2.456
0.500	0.129	—	0.371	—	2.553	2.556
0.502	0.061	—	0.437	—	2.610	2.558
0.475	0.050	—	—	0.475	2.502	2.612
0.550	0.148	—	—	0.302	—	2.512

Описанный выше метод расчета полуэмпирический, так как значения парциальных молярных объемов связанных оксидов находили либо методом подбора, либо из экспериментальных данных по плотности расплавов. Чтобы нивелировать этот недостаток, необходимо найти независимый метод оценки $\bar{V}_{\text{M}_x\text{O}}'$. Для этого рассмотрим зависимость $\bar{V}_{\text{M}_x\text{O}}'$ от объема, занятого катионами в одном моле оксида. Оказалось, что величины парциальных мольных объемов оксидов в связанном состоянии можно разбить на три группы, в каждой из которых выполняется линейная зависимость (рис. 10.5)

$$\bar{V}_{\text{M}_x\text{O}}' = B V_{k^{z+}} + \bar{V}_{\text{O}^{2-}}', \quad (10.28)$$

где B – коэффициент, характеризующий упаковку катионов в силикатном расплаве, $V_{k^{z+}}$ – объем, занятый катионами в одном моле оксида, $\bar{V}_{\text{O}^{2-}}'$ – объем, приходящийся на 1 моль концевых кислорода. Величины $V_{k^{z+}}$ находили, используя значения

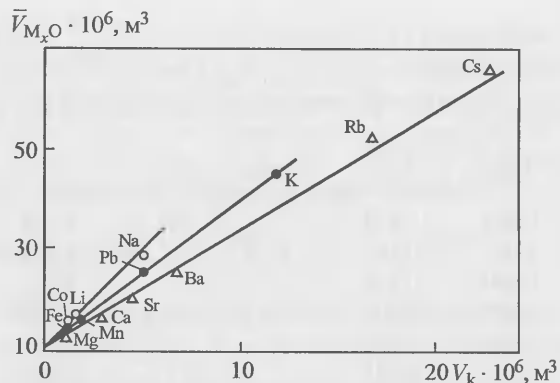


Рис. 10.5. Зависимость парциальных молярных объемов связанных оксидов от объема, занимаемого катионами в одном моле оксида при 1673 К

радиусов катионов [Бокий, 1960]. По уравнению (10.28) можно оценить парциально-молярные объемы связанных оксидов. С этой целью путем экстраполяции всех трех линий на нулевой объем катионов определили величину $\bar{V}'_{O^{2-}}$. Полученное значение равно объему аниона O^{2-} , рассчитанного как объем сферы с радиусом, равным ионному радиусу кислорода. Следовательно, величина $\bar{V}'_{O^{2-}}$ действительно равна объему 1 моля немостиковых атомов кислорода. При определении коэффициента B , предположили, что он несильно отличается от соответствующего значения для чистого оксида, т.е.

$$B = \frac{\bar{V}'_{M_xO}}{V_{k^{z+}} + V_{O^{2-}}}, \quad (10.29)$$

где $V_{O^{2-}}$ – объем 1 моля анионов O^{2-} , рассчитанный исходя из радиуса аниона [Бокий, 1960]. С помощью этого метода оценили значения $\bar{V}'_{M_xO}$ для CaO, SrO, MgO, PbO и FeO. Расхождения между полученными значениями и величинами $\bar{V}'_{M_xO}$, найденными из данных по плотности силикатных расплавов, не превышают 4%, а результаты расчетов плотности с их использованием приведены в табл. 10.2. Описанный способ оценки $\bar{V}'_{M_xO}$ довольно грубый, однако, с его использованием метод расчета плотности становится теоретическим и не требует подбора каких-либо констант.

Таким образом, предлагаемым методом можно рассчитывать плотности расплавов с любым числом компонентов во всем

диапазоне концентраций M_xO и SiO_2 , а также алюмосиликатных расплавов с содержанием Al_2O_3 , характерным для промышленных шлаков, что выгодно отличает его от метода, предложенного в работе [Grau, Masson, 1976]. Теория полимерных равновесий, рассмотренная в этой работе, и основанный на ней метод расчета плотности принципиально не могут быть распространены на расплавы, содержащие анионные группировки более сложные, чем мономеры, димеры и цепи.

10.2. Вязкость

Вязкость – важнейший параметр, определяющий поведение магматических расплавов в геологических процессах. Вязкость силикатного расплава сложным образом зависит от его состава и температуры [Персиков, 1984]. Вместе с тем экспериментальные и теоретические данные о среднем числе структурных единиц в силикатных анионах свидетельствуют о том, что силикатные расплавы не являются высокомолекулярными жидкостями. Опираясь на модель дискретных анионов [Bockris, 1956], дополненную термодимическими константами реакций взаимодействия оксидов металлов с SiO_2 и теорией анионных равновесий (см. в гл. 6), можно получить уравнения, описывающие зависимости физических свойств силикатных расплавов от состава. Возможности этого метода мы показали на примере расчета плотности расплавов. Аналогичный подход можно использовать и для расчета вязкости.

Проанализируем динамику перемещения силикатных анионов и координирующих их катионов металла в процессе вязкого течения. Координационные числа катионов в силикатных расплавах по данным дифракционных методов, меняются от 4 для Li^+ до 6 для Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Строение силикатных анионов и характер распределения зарядов по их поверхности таковы, что концевых ионов кислорода одного аниона не хватает, чтобы реализовать такие координационные числа. Поэтому кислородные полиэдры вокруг катионов состоят из атомов кислорода, принадлежащих одновременно не менее чем двум различным силикатным анионам. В результате в расплаве возникает специфическая подвижная катионно-анионная решетка, связанная электростатическими взаимодействиями через катионные узлы. Униполярный характер проводимости силикатных расплавов свидетельствует о том, что подвижность катионов намного выше подвижности крупных многозарядных анионов. Так, если для активированного скачка катиона достаточно разрушить один

катионный узел, то для такого же перемещения аниона необходимо разрушить все кислородные полиэдры вокруг аниона.

Среднее время пребывания катиона в узле можно оценить по уравнению [Френкель, 1959]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (10.30)$$

где τ_0 – период собственных колебаний катиона около положения равновесия, E – энергия активации, необходимая для выхода катиона из положения равновесия. Вероятность того, что катион за время t выйдет из положения равновесия, определяется по уравнению [Френкель, 1959]

$$p(t) = 1 - e^{-t/\tau}. \quad (10.31)$$

Вероятность того, что за время $t = \tau$ все катионные узлы вокруг аниона будут разрушены

$$p(t)_{t=\tau} = (1 - e^{-1})^n, \quad (10.32)$$

где n – число катионных узлов вокруг аниона. В расплаве с одновалентными катионами для аниона SiO_4^{4-} значение $p(t)_{t=\tau}$ составляет 0.16, для $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ – 0.064, для $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ – 0.025 и т.д. При таких значениях вокруг многозарядных анионов всегда будет сохраняться часть неразрушенных катионных узлов. В этих условиях наиболее вероятным способом перемещения анионов станет их движение путем последовательных поворотов вокруг катионных узлов. Поскольку на каждый анион в любой момент времени в среднем приходится не менее двух неразрушенных катионных узлов, вязкое течение будет иметь кооперативный характер и должно быть аналогичным течению полимеров с разветвленными цепями, в которых в качестве звеньев выступают силикатные анионы, связанные между собой катионными узлами. При статистически равномерном распределении различных анионов в объеме расплава средний размер этих звеньев $\bar{X}_n$.

Для описания такого механизма вязкого течения можно использовать классическое уравнение реологии полимеров [Виноградов, Малкин, 1977]

$$\eta = a\bar{X}_n^\alpha, \quad (10.33)$$

где a и α – параметры, зависящие от температуры. Зависимости $\lg \eta - \lg \bar{X}_n$ для расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ приведены на

рис. 10.6. Значения $\bar{X}_n$ рассчитаны по уравнению (6.10), значения вязкости при $\bar{X}_n = 1$ получены расчетным путем.

Температурная зависимость вязкости силикатных расплавов описывается известным уравнением активационной теории

$$\eta = A \exp \frac{E_\eta}{RT}, \quad (10.34)$$

где E_η – энергия активации вязкого течения. Предэкспоненциальный множитель для интервала составов от 33.3 до 80 мол.% SiO_2 не зависит от состава и имеет значение $10^{-3.5 \pm 1}$. Авторы различных вариантов активационных теорий [Френкель, 1959; Немилов, 1978] рассматривали такое значение A как доказательство того, что активационный объем обусловлен перемещением элементарных частиц и $A = A_0$,

$$A_0 = \frac{N_A h}{V^*}. \quad (10.35)$$

Здесь N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка, V^* – активационный объем, определяющий масштаб переключения связей [Немилов, 1978].

На первый взгляд, равенство $\lg A = -3.5$ противоречит предложенному выше механизму вязкого течения, так как размер даже одного звена, состоящего из $\bar{X}_n$ тетраэдров SiO_4 , значительно превышает активационный объем, соответствующий величине A_0 . На самом деле это равенство свидетельствует лишь о том, что перемещение крупных единиц при вязком течении происходит постепенно, вследствие образования свободного объема при разрушении кислородных полиэдров вокруг катионов. По существу такой механизм аналогичен механизму переключения валентных связей [Немилов, 1978] и отличается от него тем, что переключаются катионные связи.

В рамках изложенной структурной модели рассмотрим зависимость вязкости от $\bar{X}_n$ (рис. 10.6). Для расплавов со щелочными катионами эта зависимость в логарифмических координатах имеет два линейных участка с разными углами наклона, соответствующих двум различным значениям параметра α в уравнении (10.33). Более крутой угол наклона при малых $\bar{X}_n$ можно объяснить тем, что в этой области составов преобладают анионы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ с большим числом катионных узлов в одном тетраэдре SiO_4 . В результате связывания анионов через катионные узлы в таком расплаве возникает объемная сетка с большим количеством зацеплений, что приводит к повышению

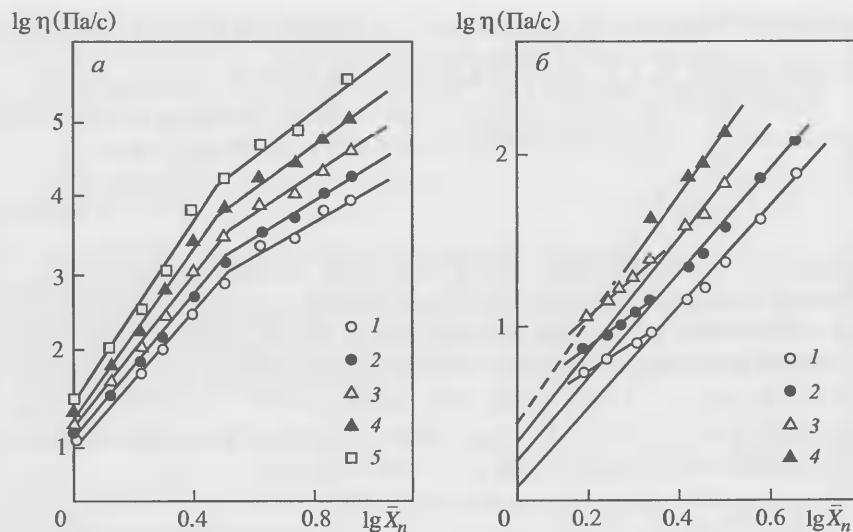


Рис. 10.6. Зависимость вязкости расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (а) и $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (б) от размера силикатных анионов при различных температурах

а: $T = 1373$ (1), 1473 (2), 1573 (3), 1673 (4), 1773 К (5); б: $T = 1773$ (1), 1873 (2), 1973 (3), 2073 К (4)

показателя степени в уравнении (10.33). Уменьшение угла наклона для интервала составов между мета- и дисиликатом можно объяснить тем, что в этой области преобладающими структурными единицами становятся анионы $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ с более низкой плотностью заряда и с меньшим числом зацеплений с соседними анионами; при содержании SiO_2 более 80% расплав приобретает глобулярную структуру.

Для расплавов с двухвалентными катионами (см. рис. 10.6) наблюдается обратная картина: меньший наклон имеют зависимости $\lg \eta - \lg \bar{X}_n$ в области малых $\bar{X}_n$. Казалось бы, столь резкое различие в изменении $\lg \eta$ свидетельствует о том, что структура расплавов $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ в области составов от орто- до метасиликата резко отличается от структур аналогичных по составу расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Однако найти разумное объяснение этим различиям очень трудно. Структуры расплавов обоих типов в области $1 < \bar{X}_n < 2.75$ построены из одних и тех же анионов, одинаково связанных между собой катионными узлами; по данным рентгеноструктурных исследований даже координационные числа катионов одинаковы [Ватолин, Пастухов, 1980].

Угол наклона линейных участков (параметр α в уравнении (10.33)) и положение точек пересечения прямых с осью ординат

(параметр a) закономерно изменяются при варьировании температуры. Эти зависимости описываются уравнениями

$$\alpha = \gamma \frac{1}{T} + c, \quad (10.36)$$

$$\lg a = \delta \frac{1}{T} + d. \quad (10.37)$$

Коэффициенты γ , δ , c и d от температуры не зависят. Подставив соотношения (10.36) и (10.37) в (10.33), получим уравнение политемперической зависимости вязкости от $\bar{X}_n$

$$\lg \eta = \delta \frac{1}{T} + d + \left(\gamma \frac{1}{T} + c \right) \lg \bar{X}_n. \quad (10.38)$$

С учетом того, что параметр a представляет собой вязкость гипотетического расплава, в состав которого входят только мономерные анионы, нетрудно показать

$$\delta = \frac{E_\eta^0}{2.302R} \quad \text{и} \quad d = \lg A_0, \quad (10.39)$$

где E_η^0 – энергия активации вязкости для расплава мономеров, A_0 – теоретическое значение предэкспоненциального множителя в уравнении (10.34). Подставив (10.39) в (10.38), получим

$$\lg \eta = \frac{E_\eta^0}{2.302R} + \lg A_0 + \gamma \frac{1}{T} \lg \bar{X}_n + c \lg \bar{X}_n. \quad (10.40)$$

Аналогичное соотношение можно получить, решив совместно уравнения (10.33) и (10.34) относительно E_η :

$$E_\eta = E_\eta^0 + 2.302\alpha RT \lg \bar{X}_n. \quad (10.41)$$

С учетом (10.36), (10.37), (10.40), (10.41) уравнение температурной зависимости вязкости примет вид

$$\lg \eta = \lg A_0 + \frac{E_\eta^0 + 2.302(\gamma R \lg \bar{X}_n + c RT \lg \bar{X}_n)}{2.302RT}. \quad (10.42)$$

Из этого уравнения следует, что в общем случае энергия активации вязкого течения является функцией температуры, причем вид зависимости E_η от температуры таков, что член, определяющий изменение E_η , может быть включен в логарифм предэкспоненциального множителя

$$\lg A = \lg A_0 + c \lg \bar{X}_n, \quad (10.43)$$

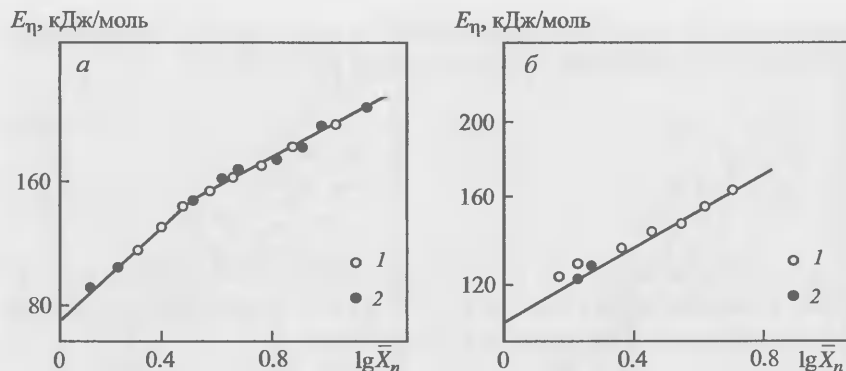


Рис. 10.7. Зависимость энергии активации вязкого течения расплавов систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (а) и $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (б) от размера силикатных анионов

Расчет выполнен по данным из справочника [Мазурин и др., 1977]; а: 1 – результаты Хейдканпа и Энделя, 2 – результаты Швайко-Швайковской; б: 1 – результаты Хейдканпа и Энделя, 2 – данные соответствуют значениям $\bar{X}_n$, полученным из спектров КР

где $\lg A_0 = -3.5 \pm 1.0$ – теоретическое значение логарифма. Параметры, необходимые для расчета вязкости расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ имеют следующие значения:

Содержание SiO_2 , мол. %	E_η^0 , кДж/моль	γ	c
33.3–60	73.64	9200	–0.57
>60	105.44	4900	–0.57

При $\lg \bar{X}_n < 2$ поправка к $\lg A_0$ не превышает ошибки определения $\lg A$ путем экстраполяции зависимости логарифма вязкости от $1/T$ к нулю, однако при $\lg \bar{X}_n > 2$ она становится соизмеримой с величиной $\lg A_0$.

Зависимости энергии активации от $\lg \bar{X}_n$ для расплавов систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ приведены на рис. 10.7. Для расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, как и в случае вязкости, на зависимости видны два линейных участка, причем положения изломов зависимостей E_η и $\lg \eta$ от $\lg \bar{X}_n$ совпадают; для расплавов $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ наблюдается только один линейный участок. Экстраполируя приведенные зависимости $E_\eta - \lg \bar{X}_n$ на ось ординат, можно получить значение E_η^0 и определить вязкости расплавов при $\bar{X}_n = 1$. Такой метод расчета точнее, чем экстраполяция изотерм вязкости на ось ординат, поскольку зависимость $E_\eta - \lg \bar{X}_n$ объединяет значительно больший массив экспериментальных значений. При расчете принимали $\lg A_0 = -3.5$.

Экспериментальные данные по вязкости бинарных силикатных расплавов имеются до составов с 88.3 мол. % SiO_2 . Возникает

вопрос: можно ли их экстраполировать на область составов с большим содержанием диоксида кремния (вплоть до расплавленного SiO_2)? Анализ структуры силикатных расплавов с высоким содержанием SiO_2 и предложенная нами модель глобулярного строения расплавленного кремнезема [Анфилов и др., 1987] показали, что такая экстраполяция вполне обоснована. В этой модели расплав SiO_2 рассматривают как реальную систему, в которой всегда присутствуют структурно активные примеси. Даже в самых чистых кварцевых стеклах количество таких примесей не опускается ниже $n \cdot 10^{-4}$ мас. %. Изменение содержания оксидов щелочных металлов от $n \cdot 10^{-4}$ до $n \cdot 10^{-3}$ мас. % приводит к снижению вязкости кварцевого стекла на порядок [Леко, 1979]. Простые расчеты показали, что для образования в расплаве SiO_2 глобул, содержащих 10^4 тетраэдров SiO_4 , достаточно 10^{-4} мас. % Na_2O . С увеличением содержания Na_2O до 10^{-3} мас. % среднее число тетраэдров SiO_4 в таких сферических комплексах уменьшается на порядок, что согласуется с резким снижением вязкости.

Расчет вязкости и энергии активации вязкого течения для расплава SiO_2 с содержанием Na_2O 10^{-4} мас. % был проведен нами с учетом отмеченных выше особенностей строения стеклообразного и расплавленного кремнезема. Необходимые значения параметров E_η^0 , γ и c для области составов с высоким содержанием SiO_2 приведены выше. Для температуры 1773 К получено $\lg \eta = 8.4 \pm 1.0$. Экспериментальные значения логарифма вязкости по данным разных авторов [Мазурин и др., 1980; Urbain et al., 1982] колеблются в пределах от 8.34 до 9.4. Энергия активации вязкого течения SiO_2 с содержанием Na_2O 10^{-4} мол. % найдена равной 480.35 кДж/моль. Экспериментальные значения E_η , определенные для широкого интервала температур, варьируют от 468 до 514 кДж/моль [Мазурин и др., 1977]. Наконец, значение $\lg \bar{X}_n = 4$ тоже близко к экспериментальному. Расчет дал $\lg A = -5.80 \pm 1$, экспериментальные значения этой величины изменяются в пределах 5.50–9.0 [Мазурин и др., 1980; Urbain et al., 1982].

Таким образом, зависимость вязкости от среднего числа тетраэдров SiO_4 в анионных полимерных комплексах, описываемая уравнением (10.42), применима для всего интервала составов силикатных расплавов (от расплавов ортосиликатов до практически чистого SiO_2). Удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных характеристик вязкости кварцевых расплавов и стекол свидетельствует об их глобулярном строении.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Структура силикатных расплавов определяется наличием крупных многозарядных анионов. В типичных солевых расплавах такие ионные группировки отсутствуют. Вопросы строения солевых расплавов подробно рассмотрены в ряде обзоров и монографий [Беляев и др., 1957; Блюм, Боскрис, 1966; Волков и др., 1977; Укше, 1965]. В этой главе кратко рассмотрены наиболее важные итоги экспериментальных исследований структуры галогенидных расплавов.

Результаты изучения солевых расплавов методом дифракции рентгеновских лучей показали, что характер кривых радиального распределения у жидких металлов, сжиженных благородных газов и солевых расплавов одинаков. Следовательно, структура расплавленных солей принципиально не отличается от структуры обычных жидкостей. Сопоставление данных, полученных методом дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, однозначно свидетельствует о существовании в расплавленных солях определенной упорядоченности в распределении зарядов. Для кривых радиального распределения характерны осцилляции на расстояниях до 10 Å (и более), что говорит о наличии четкой тенденции к чередованию зарядов в координационных сферах вокруг любого иона.

Судя по значениям координационных чисел в галогенидах щелочных металлов, среднее число их ближайших соседей составляет от 3.5 до 5.6 (табл. 11.1) и во всех случаях эти числа меньше координационных чисел в соответствующих кристаллических соединениях. В то же время расстояния между ближайшими соседями в расплавах близки (но всегда меньше) к соответствующим расстояниям в кристаллах. С учетом этого предположено, что соседние ионы сближаются в расплаве до "жесткого" контакта [Леви, Данфорд, 1966]. Вторая координационная сфера более размыта и несколько расширена по сравнению с аналогичной сферой в кристаллах. Все это является следствием разрушения связей металл-лиганд в процессе плавления

Таблица 11.1
Параметры ближнего порядка жидких (ж) и твердых (тв) хлоридов щелочных металлов вблизи температуры плавления
[Ватолин, Пастухов, 1980]

Хлорид	Метод исследования	$d_{\min}, \text{Å}$	Координация					
			M-Cl		M-M		Cl-Cl	
			$R_1, \text{Å}$	Z_1	$R_1, \text{Å}$	Z_1	$R_1, \text{Å}$	Z_1
KCl (ж)	-	2.69	3.10	3.50	4.70	7.4	4.7	7.4
	р	2.5	3.14	5.2	4.4	10	4.4	10
	р	2.65	3.12	5.3	4.8	-	-	-
KCl (тв)	нп	2.20	3.06	6.1	4.84	12.0	4.82	12.3
	-	2.34	3.26	-6.0	4.61	12	4.61	12
	р	-	3.53	4.6	4.87	7.1	-	-
CsCl (ж)	р	-	3.56	4.5	-	-	-	-
	нп	2.45	3.38	5.9	3.85	15	3.85	12
	-	-	3.57	-6.0	5.05	12	5.05	12
NaCl (ж)	р	-	2.80	4.7	4.2	9	-	-
	р	-	2.80	4.1	-	-	-	-
	нп	2.2	2.60	5.8	3.7	13	3.8	13
NaCl (тв)	-	-	2.95	-6.0	4.17	12	4.17	12
	р	1.6	2.47	4.3	-	-	3.75	11.2
	р	2.0	2.47	3.8	-	-	3.7	-
LiCl (ж)	н	-	2.45	3.5	3.8	8.3	3.80	8.3
	-	-	2.66	-6.0	3.76	12	3.76	12
	н	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. Приняты следующие обозначения: р – рентгенография; н – нейтронография; нп – нейтронография, парциальные функции радиального распределения; $d_{\min}$ – расстояние, характеризующее минимальное сближение ионов ($\bar{r}_{ij} = 0$ при $R = d_{\min}$).

и образования сравнительно небольших группировок, сохраняющих структуру твердого тела. Ионы, расположенные на границах упорядоченных группировок и окруженные меньшим числом ближайших соседей, находятся в условиях асимметрии силового поля, что приводит к усилению их взаимодействия с ионами внутри группировки.

В большинстве случаев результаты рентгеноструктурных исследований не дают прямой информации о наличии или отсутствии в расплавах комплексов. С помощью метода электронной спектроскопии установлено, что большинство катионов переходных металлов образуют с галоген-анионами комплексы преимущественно октаэдрического и тетраэдрического типа. В частности, Mn(II) и Fe(II) в расплавах хлоридов и бромидов образуют тетраэдрические комплексы [Смит, 1966].

Ценную информацию о комплексообразовании в расплавах дают методы колебательной спектроскопии. Во многих случаях уже сам факт наличия полос в спектре указывает на то, что расплав содержит прочные многоатомные ионы. Взаимодействие центрального атома с лигандами нарушает связь колебаний отдельных лигандов, что приводит к появлению на спектрах КР полос низкочастотных колебаний скелета металл-лиганд. Поэтому обнаружение в спектре скелетных колебаний однозначно указывает на образование в расплаве комплексов с ковалентной составляющей связи.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что хлориды и бромиды цинка, кадмия и ртути содержат в жидком состоянии в основном те же частицы, что и в кристаллическом – частично диссоциированные молекулы MX (X – галоген) [Джейн, 1966]. В системах один из компонентов которых – ассоциированная соль переходного металла, а другой – галогенид щелочного металла, обнаружено образование комплексных анионов. Так, в системе $ZnCl_2-KCl$ при высоких концентрациях хлорида калия присутствуют комплексы $ZnCl_3^-$ – $ZnCl_4^{2-}$ [Джейн, 1966]. В ряде систем идентифицированы октаэдрические комплексы типа MX_6^{4-} .

В расплавах $MgCl_2-KCl$ также отмечено образование комплексных анионов, предположительно $MgCl_4^{2-}$ и $MgCl_6^{4-}$. Однако в спектрах КР расплава галогенид кальция-галогенид щелочного металла полосы не наблюдаются, что свидетельствует об отсутствии в них комплексных ионов. То же относится и к расплавам галогенидов щелочных металлов.

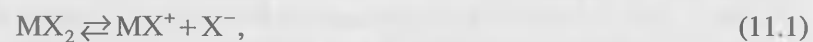
Прямые методы исследования структуры показали, что в галогенидных расплавах комплексные ионы образуются только

на основе катионов переходных металлов, бериллия и магния. В галогенидах щелочных металлов комплексные ионы отсутствуют, а в расплавах $MX_2-M'X$ галогениды щелочных металлов выступают в качестве доноров лигандов, и тем самым способствуют образованию комплексных анионов. Внешнесферное окружение таких анионов составляют катионы щелочных металлов. Причем уменьшение ионного потенциала катиона способствует комплексообразованию в расплаве.

Результаты исследований таких свойств, как плотность, вязкость, электропроводность и др., также показали, что структура галогенидов разнообразна и определяется главным образом природой катиона. Свойства ассоциированных расплавов и расплавов не содержащих комплексов, существенно различаются.

Для галогенидов щелочных металлов характерна низкая вязкость, высокая электропроводность (достигающая 5–6 Ом/см), высокие коэффициенты самодиффузии ионов, низкие значения энергии активации транспортных процессов. В большинстве случаев числа переноса катионов и анионов а также значения энергий активации самодиффузии этих частиц несильно отличаются друг от друга. Это указывает на то, что в галогенидах щелочных металлов отсутствуют какие-либо комплексы и их плавление сопровождается практически полной диссоциацией на одноатомные ионы.

Структура расплавов галогенидов щелочноземельных металлов сложнее. Анализ данных по электропроводности [Марков, Делимарский, 1953; Bockris et al., 1960] показал, что в них имеет место равновесие



причем содержание катионов M^{2+} невелико. В системе $MgCl_2-KCl$ при $N_{MgCl_2} > 5$ (N – число переноса) в расплавах доминируют ионы Mg^{2+} и $MgCl^+$, однако при небольших концентрациях хлорида магния практически весь металл входит в состав комплексов $MgCl_4^{2-}$ [Марков, Делимарский, 1953]. Образование тетраэдрических комплексов в данной системе подтверждено также данными по вязкости, на изотермах которой обнаружены максимумы, соответствующие образованию соединения $KMgCl_4$ [Карпачев, Стромберг, 1935].

Наиболее характерна ассоциация ионов в расплавах галогенидов переходных металлов. Высокая вязкость и преобладание анионной проводимости в таких расплавах, как $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ [Укше, 1965], свидетельствует о том, что они в значительной

степени сохраняют структуру, подобную структуре соответствующих кристаллов. На то же указывает падение энергии активации электропроводности с ростом температуры. При смешении этих расплавов с галогенидами щелочных металлов образуются изолированные комплексы. Например, данные по вязкости и электропроводности расплавов $\text{CdCl}_2\text{--KCl}$ свидетельствуют об образовании комплексов CdCl_3^- : на изотермах вязкости и электропроводности имеются минимумы, отвечающие составу KCdCl_3 . С повышением температуры эти минимумы сглаживаются, следовательно, снижается степень ассоциации ионов, а комплексы разрушаются.

Особое место в изучении структуры солевых расплавов с помощью измерений неравновесных свойств занимают высоковольтные исследования электропроводности. В работе Гаджиева и Присяжного этим методом исследован ряд галогенидов щелочных металлов [Гаджиев, Присяжный, 1986]. Эксперименты показали, что под действием сильных электрических полей электропроводность солевых расплавов существенно (на 15–50%) возрастает. Эффект Вина в ионных расплавах имеет двойную природу: с одной стороны, он обусловлен снятием релаксационного торможения при движении ионов в сильных электрических полях, с другой – нарушением равновесной структуры расплава, приводящим к появлению дополнительных носителей заряда при переходе ионов из связанного состояния в свободное (доказательством этого является замедленная релаксация электропроводности после снятия высокого напряжения).

Однако эти результаты плохо согласуются с предположением о существовании в расплавах галогенидов щелочных металлов (за исключением NaF) комплексов, так как относительное увеличение электропроводности в ряду галогенидов с одним катионом падает при переходе от хлора к иоду. В соответствии с комплексной моделью следовало бы ожидать обратного эффекта, так как в этом ряду вместе с увеличением размеров и поляризуемости анионов должна возрастать степень комплексности расплава.

Несмотря на кажущуюся простоту, ни одна из многочисленных моделей, предложенных для описания структуры солевых расплавов [Блум, Бокрис, 1966], не согласуется со всем комплексом их физико-химических свойств. К таким расплавам неприменима кристаллитная модель, рассматривающая расплав как систему, состоящую из "обломков" кристаллов с флуктуирующими границами, разделенных областями вакансий, так как она противоречит тому факту, что плавление галогенидов щелочных

металлов сопровождается практически их полной диссоциацией на простые ионы.

В соответствии с квазирешеточной моделью, предложенной Я.И. Френкелем [Френкель, 1973] и развитой Брелером [Breler, 1933], расплав рассматривают как систему, состоящую из областей в которых сохранен ближний порядок, характерный для соответствующих кристаллов, соединенных между собой вакансиями (преимущественно по Шоттки). По существу, эта модель описывает только первый этап перехода кристалл–жидкость, на котором происходит разрушение дальнего порядка, но сохраняется ближний порядок в расположении частиц. Между тем в условиях полной термической диссоциации солей на ионы должен иметь место второй этап, сопровождающийся нарушением ближнего порядка и образованием принципиально новых ионных группировок.

В ряде моделей жидкости представлены как системы, в которых отсутствуют какие-либо структурные группировки. Наиболее последовательна в этом отношении модель полиэдрических дырок, предложенная и разработанная Берналом. В соответствии с данной моделью жидкость ни при каких параметрах своего состояния не имеет кристаллической решетчатой структуры [Бернал, 1965]. Взяв за основу модель из упругих стальных шаров, он показал, что их случайное расположение в некотором объеме имеет степень заполнения пространства на 15% меньше, чем в случае регулярной упаковки. Уменьшение степени заполнения обусловлено наличием в объеме полиэдрических пустот, возникающих, в результате флуктуации плотности упаковки шаров. Последние характеризуются вариацией координационного числа (для первой координационной сферы – от 4 до 12).

По данным модельных конфигураций шаров были измерены их координаты и определена модельная функция радиального распределения. Эта функция хорошо согласуется с экспериментальным распределением для жидкого аргона, полученным с использованием дифракционных методов. Согласие между модельной и экспериментальной кривыми радиального распределения – практически единственный критерий применимости модели к реальным жидкостям. Модель достаточно точно описывает структуру молекулярных жидкостей, но едва ли есть основания для ее применения к описанию структур ионных расплавов, поскольку в последних возможны неупругие взаимодействия между ионами с образованием ионных пар и других ионных ассоциатов, присутствие которых не учитывается в модели Бернала.

Модель свободного объема отличается от модели полиэдрических дырок только тем, что в ней постулируется наличие в

ячейках, которые занимают частицы жидкости, дополнительного свободного объема [Блум, Бокрис, 1966]

$$V = \bar{V} - V_0, \quad (11.2)$$

где $\bar{V}$ – средний объем, приходящийся на одну молекулу жидкости, V_0 – объем, приходящийся на одну молекулу, находящуюся в своей ячейке в гипотетическом кристалле, имеющем ту же температуру, что и рассматриваемая жидкость.

Основным противоречием модели свободного объема является то, что она предполагает увеличение межъядерных расстояний в процессе плавления, в то время как в реальных условиях наблюдается обратный эффект. По существу, эта модель является и феноменологической, и структура расплава в ней определяется без какого-либо экспериментального обоснования.

Особое положение среди моделей строения солевых расплавов занимает автокомплексная модель. Различные ее варианты исходят из принципа, согласно которому в солевом расплаве возникают катион-анионные группировки, представляющие собой комплексные одноядерные ионы. Эта модель привлекательна тем, что сразу определяет размеры и форму структурных элементов, существование которых может быть сравнительно просто установлено экспериментально. Очень важным является определение понятия комплекса или координационного соединения в расплаве. Берсукер [Берсукер, 1986] определяет координационные соединения как соединения с высокой координацией и трехмерно делокализованными связями, т.е. коллективными связями центральный атом–лиганды с участием d - (или f -) орбиталей центральных атомов. Волков [см. Волков и др., 1977], проанализировав существующие точки зрения на природу комплексных ионов в расплавах, к изолированным координационным соединениям в расплавах относит соединения (ионы), характеризующиеся: 1) явлением координации, т.е. четко фиксируемым постоянным геометрическим расположением ионов одного сорта вокруг иона металла-комплексобразователя; 2) специфичностью состава, которая проявляется в несовпадении формальной степени окисления металла и координационного числа и заключается в существенной перестройке электронных оболочек взаимодействующих ионов с образованием хотя бы частично ковалентной связи; 3) временем жизни; это время должно превышать время контакта несвязанных ионов и в принципе является величиной постоянной.

Такое определение позволяет четко ограничить класс солевых расплавов, способных к формированию комплексных ионов,

и отделить их от различных ионных группировок, также характеризующихся достаточно определенным, но, как правило, дробным координационным числом. Из простейших по составу солей комплексное строение характерно для расплавленных нитратов, сульфатов и хлоридов двухвалентных хрома, марганца, железа, а также хлоридов кадмия и меди, строение которых детально рассмотрено в монографии [Волков и др., 1977].

Применение к таким расплавам модели автокомплексов не вызывает сомнений. Однако Смирнов [см. Смирнов, 1973; Смирнов, Степанов, 1966] утверждает, что автокомплексы образуются также и в расплавах галогенидов щелочных металлов, которые по своим свойствам ни по одному параметру не соответствуют определению координационных соединений. Он предполагает, что автокомплексы в этих расплавах имеют тетраэдрическое строение – четыре иона галогена вокруг центрального катиона. Допускается также образование комплексов с центральным анионом, например $F_3[FM_4]$. Модель предполагает, что наряду с автокомплексами в расплаве присутствуют относительно свободные ионы, образующие вторую координационную сферу вокруг центральных атомов.

Несостоятельность автокомплексной модели для расплавленных галогенидов щелочных металлов следует уже из того, что образование тетраэдрических комплексов в условиях полной диссоциации соли на ионы возможно только, если связь между ионами имеет направленный характер, что в свою очередь требует перестройки электронных оболочек с образованием хотя бы частично ковалентных связей [Волков и др., 1977]. В противном случае при высокой подвижности ионов, обусловленной термической диссоциацией, система из противоположно заряженных ионов всегда будет стремиться к образованию плотнейшей упаковки, которая может нарушаться только тепловыми флуктуациями. Оснований предполагать, что в расплавленных галогенидах щелочных металлов возможно образование направленных связей нет. В определенной мере этого недостатка лишена модель октаэдрических автокомплексов. Из автокомплексной модели в принципе следуют установленные рентгеноструктурными методами сокращение межъядерных расстояний в первой координационной сфере и увеличение их во второй. Однако применение такой модели для описания кривых интенсивностей, полученных с помощью рентгенодифракционного метода, не дало положительного результата [Антонов, 1977].

Независимо от подхода к интерпретации кривых радиального распределения атомов в расплавах можно утверждать, что значение первого координационного числа, получаемое из этих

кривых, — величина вполне достоверная. Для расплавленных галогенидов координационное число близко к координационному числу для кристаллических солей и не опускается ниже 3.5 даже для LiCl [Антонов, 1977]. Отсюда следует, что галогениды щелочных металлов невозможно описать какой-либо одной автокомплексной моделью с фиксированным координационным числом в комплексе. Наибольшее сомнение относительно применимости автокомплексной модели к расплавам галогенидов щелочных металлов вызывает то обстоятельство, что в отличие от галогенидов переходных металлов автокомплексы в них не обнаружены спектрометрическими и электрохимическими методами. Результаты измерения электропроводности галогенидов в сильных полях однозначно не подтверждают факта существования комплексов и могут быть объяснены с позиций других моделей, допускающих существование в расплавах лишь зон упорядочения [Гаджиев, Присяжный, 1986].

В заключение рассмотрим еще две модели, предложенные для описания строения ионных расплавов — островную модель Заржицкого [Zarzitsky, 1958] и модель различных структур Эйринга, Ри и Хираи [Carlson et al., 1960; Hudeaki, Gashell, 1976]. Модель Заржицкого по существу является вариантом кристаллитной модели, дополненной расчетами, позволяющими в первом приближении оценить размеры кристаллитов. Согласно этой модели, микроструктура расплава состоит из кристаллоподобных областей, разделенных промежутками, в которых ионы либо отсутствуют, либо их очень мало. Для простоты предполагается, что кристаллоподобные области имеют сферическую форму. Согласно расчетам, островки с упорядоченным расположением ионов состоят из 8–15 ионов, что соответствует двум координационным сферам. Расчетное координационное число совпадает с экспериментальным, в предположении, что кристаллоподобные ионные группировки в расплаве не полностью отделены друг от друга. Основным недостатком модели является предположение о гомогенности квазикристаллических областей.

Модель различных структур по сути является эклектической и содержит элементы решеточной модели Френкеля и модели сжатого газа. В ее основе лежит предположение, что в жидкости можно выделить три различных структурных элемента. Во-первых, это частицы с "кристаллоподобной" степенью свободы, сохраняющие связи между собой в одном или более направлениях такие же, как в твердом теле. Вторым структурным элементом являются области разупорядочения, содержащие вакантные места, доступные для заполнения их частицами жид-

кости. Третьим элементом структуры являются частицы, способные перескакивать в одном направлении и ведущие себя, подобно молекулам в газовой фазе. Парциальная функция для расплавленных солей имеет вид [Carlson et al., 1960]

$$f = \left\{ \frac{e^{E_s/2RT} (V_m/V_s)^{1/3}}{(1 - e^{\theta/T})^3} \left[1 + n_h \exp \left(-aE_s \left(\frac{V_m}{V_s} \right)^{1/3} \right) \right] \right\}^{2N_A V_s/V_m} \times \\ \times \left[\frac{(2\pi m h T)^{3/2} e V_m}{N_A h^2} \frac{8\pi^2 I K T}{h^2} \frac{1}{1 - e^{h\nu/kT}} \right]^{(1 - V_s/V_m) N_A}, \quad (11.3)$$

где E_s — потенциальная энергия твердого галогенида при температуре плавления, θ — характеристическая температура (температура Эйнштейна), m , I и ν — масса, момент инерции и основная характеристическая частота колебаний молекулы галогенида, a — эмпирический параметр, N_A — число Авогадро, $n_h = n(V_m - V_s)/V_s$ — концентрация вакансий, доступных для размещения частиц в дополнение к их обособленным стабильным позициям, V_m и V_s — объем расплава и твердого тела соответственно. Исходные параметры и результаты расчета физико-химических характеристик расплавленных галогенидов щелочных металлов по уравнению (11.3) приведены в табл. 11.2 и 11.3.

Из различных моделей строения солевых расплавов мы должны выбрать одну или предложить свою, на основе которой будем в дальнейшем описывать свойства силикатно-галогенидных расплавов. В табл. 11.4, взятой из работы [Блюм, Бокрис, 1966] и дополненной авторами, приведены результаты сопоставления различных моделей с экспериментальными данными. Видно, что ни одна из рассмотренных выше моделей не позволяет описать весь комплекс физико-химических свойств солевых расплавов. Если же рассматривать все модели, то в них в целом учтены все возможные элементы структуры расплавов и ничего принципиально нового к ним добавить нельзя. Очевидно, следует выбрать вариант построения такой модели, которая включает лучшие черты моделей, результаты которых согласуются с экспериментальными данными. Основой для этого может быть модель различных структур, которая несет в себе элементы решеточной и газоподобной моделей жидкости. На наш взгляд, ее следует дополнить элементами островной модели Заржицкого, предположив, что ионы, сохраняющие кристаллоподобную степень свободы, распределены в объеме расплава не произвольно, а концентрируются в островки. Их размеры можно рассчитать из условия, согласно которому размер островка

Таблица 11.2

Исходные данные для расчета параметров расплавов галогенидов щелочных металлов [Eyring et al., 1958]

Характеристика	NaCl	KCl	NaBr	KBr
V_s , см ³	30.19	42.57	36.02	48.06
E_s , ккал/моль	50.07	54.15	51.91	51.53
θ , К	215	170	145	118
I , г · см ²	$1.291 \cdot 10^{-38}$	$2.195 \cdot 10^{-38}$	$1.856 \cdot 10^{-38}$	$3.468 \cdot 10^{-38}$
ω , см ⁻¹	380	305	302	231
n	9	6	7	5.5
a	0.1000	0.0300	0.0503	0.0230

Таблица 11.3

Расчетные и экспериментальные значения параметров для галогенидов щелочных металлов [Eyring et al., 1958]

Параметр	NaCl	KCl	NaBr	KBr
Плавление				
T_m , К	1070	1023	(1023)	(1008)
	1074	1049	1023	1008
V_m , см ³	38.14	49.06	43.84	56.13
	37.14	48.80	44.08	56.03
S_f , э.е.	7.75	5.40	6.16	4.83
	6.3	5.8	5.96	6.94
Кипение				
T_b , К	1750	1684	1671	1661
	1738	1680	1665	1653
V_b , см ³	51.51	71.20	60.15	81.81
	—	—	—	—
S_v , э.е.	21.55	21.63	21.02	20.89
	23.5	23.1	23.2	22.4
Критические константы				
T_c , К	3600	3092	3364	3060
V_c , см ³	293	431	342	482
P_c , атм	235.5	135.5	186.1	118.3

Примечание. Числа над чертой – расчетные значения, числа под чертой – экспериментальные значения.

Таблица 11.4

Информативность различных моделей строения ионных жидкостей

Модель	$V_{пл}$	$S_{пл}$	α, β	$D; E$	$\frac{E}{kT}$	Кривая радиального распределения
Квазирешетчатая	Не опр.	Оч. хор.	Не опр.	Для D хор., для E кач.	—	—
Дырочная	Хор.	Удовл.	Оч. хор.	То же	—	Не опр.
Кристаллитная	—	Оч. хор.	Не опр.	—	—	—
Свободного объема	Хор.	Не опр.	—	Удовл.	—	Не опр.
Автокомплексная	Не опр.	Хор.	Не опр.	Хор.	Хор.	—
Различимых структур	Оч. хор.	Оч. хор.	"	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Островная	—	Не опр.	"	"	"	Удовл.
Комбинированная	Хор.	Хор.	"	"	"	"

Примечание. Приняты следующие обозначения: не опр. – не определялось, оч. хор. – очень хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных с помощью данной модели результатов, хор. – хорошее соответствие результатов, удовл. – удовлетворительное соответствие результатов

должен согласовываться с координационным числом катионов. Значение этого числа решающим образом зависит от количества ионов в островке [Zaritsky, 1958]. Такая зависимость становится понятной, если учесть, что координационное число, определяемое из кривой радиального распределения, является величиной усредненной (при наличии полостей между островками координационные числа у катионов на поверхности островка значительно меньше, чем у катионов в его центре). Для островной модели обсуждаемая зависимость определяется соотношением [Zaritsky, 1958]

$$Z'_m = \frac{\sum m_p Z'_p}{\sum m_p}, \quad (11.4)$$

где m_p – число ионов с координационным числом Z'_p , $\sum m_p = M$ – общее число ионов в островке. В табл. 11.5 приведены данные о структуре расплавленных галогенидов щелочных металлов. Размеры островков были оценены также с помощью системы уравнений, связывающих объем расплава, ширину щелей между

Таблица 11.5

Структура расплавленных галогенидов щелочных металлов [Мелентьев, 1972]

Галогенид	Анализ интенсивностей		Теплота плавления, кал	σ , эрг/см
	M	a , Å		
LiF	93	1.22	6470	232.6
NaF	33	0.93	7780	185.2
KF*	33	0.87	6750	138.1
RbF	—	—	6150	125.0
CsF	—	—	5190	104.7
LiCl	93	1.68	4760	128.4
NaCl	27	1.08	6690	113.3
KCl	27	0.87	6340	100.3
RbCl**	15	0.62	5670	94.9
CsCl*	33	0.74	4840	89.3
LiBr	93	1.86	4220	128.3
NaBr	33	1.19	6240	103.3
KBr*	27	0.9	6100	88.2
RbBr**	15	0.62	5570	86.0
CsBr**	15	0.54	5640	82.22
LiI	93	1.86	3500	98.8
NaI	93	1.77	5640	83.4
KI*	33	0.96	5740	77.8
RbI*	33	0.77	5210	79.85
CsI**	15	0.57	5640	73.16

* В расплаве сосуществуют островки с упаковками типа NaCl и CsCl.

** Расплав состоит из островков с упаковкой типа CsCl.

островками и поверхностную энергию, приравненную к теплоте плавления [Антонов, 1977; Zarzitsky, 1958]:

$$H_{пл} = -\sigma Q, \quad (11.5)$$

$$Q = \sigma a^2 p, \quad (11.6)$$

$$\bar{V} = (a + \Delta)^3 p, \quad (11.7)$$

$$\bar{V} - \bar{V}_{298} = Q \frac{\Delta}{2}, \quad (11.8)$$

$$M = \frac{2N_{\Delta}}{p}, \quad (11.9)$$

где $H_{пл}$ — энтальпия плавления, σ — коэффициент поверхностного натяжения, Q — суммарная поверхность всех островков, a — длина ребра куба островка, p — число островков, $\bar{V}$ — мольный объем

Расчет по системе уравнений		По данным работы [Мазурин и др., 1973]	
M	a , Å	M	a , Å
20.2	0.52	15.4	0.65
12.0	0.55	8.3	0.56
15.4	9.68	12.1	0.46
23.6	0.7	—	—
30.1	0.84	—	—
26.2	1.00	19.3	0.79
10.9	0.86	8.6	0.63
18.4	0.85	12.4	0.55
30.7	0.8	—	—
67.0	0.45	—	—
57.9	1.34	—	—
14.8	0.94	—	—
19.3	0.86	—	—
30.5	0.86	—	—
42.6	0.4	—	—
81.1	1.36	—	—
17.6	0.98	—	—
23.4	0.97	—	—
44.7	0.96	—	—
43.3	0.42	—	—

расплава, $\bar{V}_{298}$ — мольный объем кристалла при 298K, Δ — ширина щели между островками. В этой системе основным является приближенное уравнение (11.5); значения a , получаемые при решении системы, отражают только порядок величины.

Необходимость комбинирования моделей различных структур и островной модели обусловлена также тем, что островная модель позволяет описать экспериментальные кривые радиального распределения, которые, в свою очередь, являются единственной прямой информацией о структуре солевых расплавов. Следует добавить, что в соответствии с принятой нами комбинированной моделью, так же как в модели различных структур, промежутки между островками должны

быть заполнены ионами, имеющими "газоподобные" степени свободы. Для этого необходимы несколько большие, чем следует из расчетов [Антонов, 1977; Zarzitsky, 1958], по размеру полости между островками, чтобы газоподобные ионы могли наряду с колебательными совершать поступательные движения, характерные для механизма молекулярной диффузии. Наличие газоподобной составляющей и ее состав определяются составом газовой фазы над расплавом [Anderson, 1964].

Одной из причин образования островной структуры в ионных расплавах может быть поляризация анионов, которая в твердом теле компенсируется вследствие регулярности структуры, а в расплаве при наличии флуктуации плотности может значительно усиливаться и приводить к увеличению электронной плотности между ионами, особенно во внешней координационной сфере островка. Не исключена также возможность уменьшения коор-

динационных чисел в островках по сравнению с соответствующими кристаллами. Особенно это относится к таким солям, как LiCl и LiF, у которых отношения ионных радиусов допускают четверную координацию анионов вокруг катиона. В пользу этого предположения свидетельствуют значительно бóльшие размеры островков в расплавах LiF и LiCl по сравнению с размерами островков в расплавах NaF и NaCl. Отсюда же следует, что в расплавах с разными катионами должны возникать периодические структуры, в которых центральную позицию занимает катион меньшего радиуса, а вторая координационная сфера заполнена катионами большего радиуса. В соответствии с этим неравномерным будет и распределение катионов между кристаллоподобными и газоподобными позициями. В последних будут преобладать катионы большего радиуса. Это согласуется с экспериментальными зависимостями поверхностного натяжения расплавов LiCl–CsCl, показывающими высокую поверхностную активность CsCl и его повышенную концентрацию в поверхностном слое расплава [Смирнов, Степанов, 1966].

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИЛИКАТНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ

Анализ фазовых равновесий – важнейший метод исследования, позволяющий изучать характер взаимодействия компонентов в расплавах. Наличие на диаграмме фазовых равновесий на линии ликвидуса точек, соответствующих химическим соединениям, свидетельствует о взаимодействии компонентов. Составы и структуры кристаллических фаз этих соединений дают информацию о возможной структуре расплавов и механизме образования химических связей между компонентами. Эвтектические взаимоотношения позволяют судить о взаимной смешимости компонентов в жидком состоянии, а положение на диаграмме эвтектики – о характере ассоциации компонентов в расплаве. Наличие твердых растворов свидетельствует о структурном подобию компонентов системы, которое сохраняется как в жидком, так и в твердом состоянии. Расслаивание расплава на две несмешивающиеся жидкости указывает на резкие различия структурных элементов расплава и на стремление компонентов к образованию собственных структурных группировок.

Исследование физико-химических свойств расплавов должно начинаться с изучения фазовых равновесий в ликвидусной области. Особенно это относится к системам, в которых наблюдается формирование микрогетерогенной структуры, предшествующее расслаиванию расплава. Зависимости вязкости, электропроводности и других свойств микрогетерогенных расплавов от состава принципиально отличаются от аналогичных зависимостей для расплавов с гомогенной структурой.

12.1. Фазовые равновесия в системах $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2—\text{NaF}$ и $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{CaF}_2$

Детальных исследований фазовых равновесий в силикатно-галогенидных системах очень мало, а имеющиеся данные весьма противоречивы. Получены данные только для одной системы с ликвиацией – $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{CaF}_2$ [Mukerji, 1985] и для ограниченной

области составов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$, в которой расслаивание расплавов отсутствует [Willgallis, 1969]. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ изучен один частный разрез $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{NaCl}$ [Рябчиков, 1975]. Чтобы установить положения областей расслаивания расплавов, зависимости ширины полей несмесимости от катионного и анионного состава и пределы существования гомогенных силикатно-галогенидных расплавов, мы провели специальный цикл исследований фазовых равновесий в силикатно-галогенидных системах [Анфилов и др., 1984; Бобылев и др., 1985; Брагина и др., 1977].

Неспособность галогенидных расплавов при закалке образовывать стекла резко осложняет изучение фазовых равновесий в ликвидусной области силикатно-галогенидных систем. Особенно большие трудности возникают при определении закалочным способом границ полей существования двух расплавов, один из которых состоит преимущественно из галогенида. Здесь возможны большие ошибки при определении как ширины поля ликвации, так и температуры ликвидуса. Примеры таких ошибок будут приведены ниже при описании конкретных систем.

Визуально-политермический метод позволяет с высокой достоверностью определять фазовые границы в силикатно-солевых системах в ликвидусной области. Процесс плавления шихты и разделения расплава на две фазы наблюдают непосредственно при температуре фазового перехода. При сравнительно небольших температурах (<1473 К) удобным инструментом для таких наблюдений оказался бинокулярный микроскоп типа МБС-2, в который вместо одного из окуляров вставлена стандартная лампа мощностью 20 Вт, прилагаемая к микроскопу для просмотра препаратов при искусственном освещении. Света этой лампы, прошедшего через оптическую систему микроскопа, достаточно, чтобы в тигле диаметром 10–12 мм на расстоянии 70 мм от объекта видеть все детали процесса плавления и разделения расплава на две фазы. Опыты проводили в открытых платиновых тиглях объемом 1 см³. Температуру измеряли платина-платинародиевой термопарой с помощью потенциометра типа ПП-63 с точностью ± 5 К. Предварительно печь калибровали по точкам плавления NaF и NaCl марки "осч". Исходные вещества готовили на основе метасиликата натрия и аморфного кремнезема марки "чда".

Часть системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$, ограниченная составами NaF– $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – Na_2SiO_3 , исследована Вильгаллисом [Willgallis, 1969]. Установлено, что в этой области составов наблюдаются простые эвтектические соотношения между компонентами и имеется одна тройная эвтектика в точке 28.3% NaF, 27.2% Na_2O

Рис. 12.1. Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{NaF}$ по [Willgallis, 1969]

Числа на диаграмме – значения температуры, К

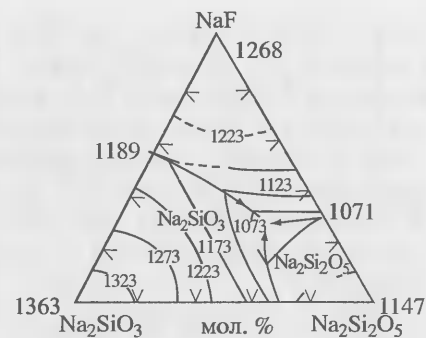
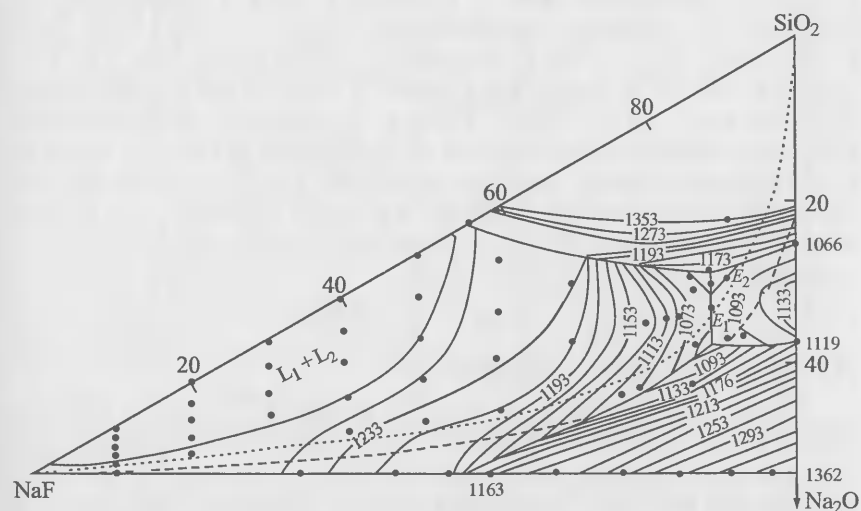


Рис. 12.2. Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ в ликвидусной области системы; L_1 – силикатный и L_2 – фторидный расплав



и 44.5% SiO_2 с температурой 1047 К (рис. 12.1). Для получения более полной картины фазовых отношений необходимо расширить границы системы до стороны NaF– SiO_2 . Эти исследования проведены нами [Брагина, Анфилов, 1977], и их результаты в виде фазовой диаграммы в координатах NaF– Na_2O – SiO_2 представлены на рис. 12.2.

Для области составов, ограниченных коннодами NaF– Na_2SiO_3 и NaF– $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, наши данные в основном совпадают с данными Вильгаллиса. Различие наблюдается только в положении тройной эвтектики NaF– Na_2SiO_3 – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. По нашим данным, она имеет состав 12.5% NaF, 30.0% Na_2O и 57.5% SiO_2 (см. рис. 12.2). Температуры эвтектики (1043 К) совпадают. На основании сравнения условий подготовки шихты и проведения экспериментов можно предположить, что завышенное содержание фторида натрия в эвтектике, полученное Вильгаллисом, обусловлено потерей фтора в процессе приготовления фторидно-

силикатных составов, которые выдерживались при 1373 К в течение 4–5 ч. В результате на диаграмму наносили составы с исходным содержанием NaF, которое было выше, чем реальное, оставшееся в шихте после выдержки при 1373 К. Метод химического анализа, использованный Вильгалисом для контроля содержания фтора при его высоких концентрациях, дает ошибку значительно большую, чем указано автором, этот факт в конечном итоге обусловил отклонение состава эвтектики по содержанию NaF.

В области, ограниченной коннодами NaF–SiO₂–Na₂SiO₃, имеется еще одна эвтектика, в которой сходятся поля кристаллизации SiO₂, тридимита и дисиликата. Ее состав 12.5% NaF, 21.5% Na₂O, 66.0% SiO₂ и температура 1048 К (см. рис. 12.2). К стороне NaF–SiO₂ примыкает область расслаивания, которая в направлении Na₂O доходит вплоть до конноды NaF–Na₂Si₂O₅. Область расслаивания отделена от поля кристаллизации силикатов котектическими линиями и полностью находится в поле кристаллизации фторида натрия. В разрезе NaF–SiO₂ при содержании SiO₂, равном 56 мол.%, имеется эвтектика, температура которой определена приближенно по температуре солидуса (~1170 К). Температура эвтектики близка к температуре плавления чистого NaF (1171 К), что свидетельствует об очень малой растворимости SiO₂ в расплаве NaF.

На рис. 12.3 приведены частные разрезы системы и сечение области расслаивания в координатах температура–состав системы. Использование закалочного метода не позволило Вильгалису обнаружить расслаивание в разрезе Na₂Si₂O₅–NaF. Здесь он получил простые эвтектические соотношения с минимумом при содержании NaF 30%. По нашим данным, в этом разрезе имеется область ликвации в интервале содержаний NaF от 90 до 65.7%, а котектика имеет состав 12.8% NaF.

Отсутствие фторидно-силикатных соединений и наличие области расслаивания, примыкающей к вершине NaF и окруженной полем кристаллизации NaF, свидетельствует о конгруэнтном характере растворения NaF в силикатном расплаве.

В системе Na₂O–SiO₂–NaCl нами исследованы три разреза: Na₂SiO₃–NaCl, 0.4Na₂O · 0.6SiO₂–NaCl и Na₂Si₂O₅–NaCl. Фазовые отношения для этих разрезов представлены на рис. 12.4. Из приведенных данных следует, что растворимость NaCl в силикатном расплаве значительно ниже, чем NaF. При сравнении разрезов систем Na₂O–SiO₂–NaF и Na₂O–SiO₂–NaCl обращает на себя внимание резко различное положение галогенидно-силикатных котектик. В системе с NaF она расположена ближе к

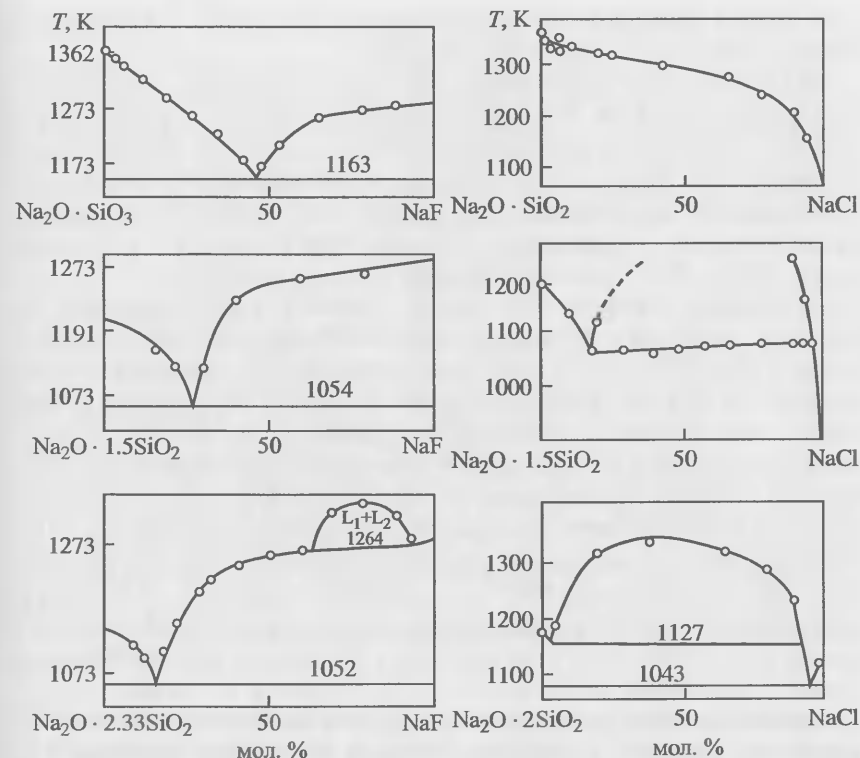


Рис. 12.3. Частные разрезы диаграммы фазовых равновесий в системе Na₂O–SiO₂–NaF

Рис. 12.4. Частные разрезы диаграммы фазовых равновесий в системе Na₂O–SiO₂–NaCl

силикатному компоненту, и котектический расплав в зависимости от состава силиката содержит от 50 до 13 мол.% NaF. В системе с NaCl котектика даже в разрезе Na₂SiO₃–NaCl вплотную подходит к NaCl, причем силикатный компонент в расплаве NaCl в котектике не превышает 2.5 мол.%. Положение котектики в рассмотренных системах зависит от двух факторов: соотношения температур плавления галогенида и силиката и взаимной растворимости силикатного и галогенидного компонентов. Температура плавления NaCl значительно ниже температуры плавления силикатов, а растворимость силиката в NaCl очень мала, поэтому котектика в системе Na₂O–SiO₂–NaCl находится около вершины NaCl. В системе Na₂O–SiO₂–NaF температура плавления всех силикатов, за исключением Na₂SiO₃, ниже, чем температура плавления NaF, поэтому первым начинает плавиться силикатный компонент. Растворимость NaF в

силикатном расплаве значительно выше, чем NaCl , и котектика далеко отходит от разреза $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--SiO}_2$.

Важной характеристикой ликвации в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ является температура ликвидуса в области существования двух расплавов. В бинарных разрезах эта температура близка к температуре ликвидуса тугоплавкого компонента. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ таким компонентом является фторид натрия, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ – силикат натрия (рис. 12.3, 12.4).

Наглядно физический смысл температуры ликвидуса в области ликвации можно проиллюстрировать на примере разреза $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{—NaCl}$. При плавлении шихты, состав которой попадает в область ликвации, первоначально происходит плавление легкоплавкого компонента (NaCl). В интервале между температурой плавления NaCl и температурой ликвидуса силикатный компонент практически не взаимодействует с расплавом NaCl и остается в кристаллическом состоянии. Температура ликвидуса в области ликвации равна температуре кристаллизации насыщенного раствора NaCl в силикатном расплаве. Поскольку растворимость NaCl в нем весьма мала и с увеличением содержания SiO_2 становится еще меньше, то температура ликвидуса в области ликвации незначительно отличается от температуры плавления чистого силикатного компонента. Аналогичная ситуация имеет место и в системе с NaF , в которой в качестве тугоплавкой фазы выступает фторид натрия. По сути дела, это ситуация, когда два компонента с различной температурой плавления, не смешивающиеся в твердом виде, плавятся каждый при своей температуре, а возникающие при этом расплавы не смешиваются друг с другом.

Температура ликвидуса в области расслаивания в интервале составов от Na_2SiO_3 до SiO_2 должна быть очень близка к температуре ликвидуса в разрезе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$. В соответствии с этим она сначала будет падать, а начиная от эвтектики $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2$, расти вплоть до температуры кипения NaCl (1791 К). Достигнув этой точки, система в открытых условиях перестает быть конденсированной, и ее следует анализировать с учетом состава газовой фазы.

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ нам необходимо определить с учетом сказанного изменение положения линии ликвидуса для разреза $\text{NaF}-\text{SiO}_2$ в области высоких содержаний SiF_4 . Экспериментально это сделать невозможно из-за интенсивного образования SiF_4 . Уже в нормальных условиях система перестает быть бинарной, так как при появлении SiF_4 состав силикатного компонента смещается в сторону $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Если же образование

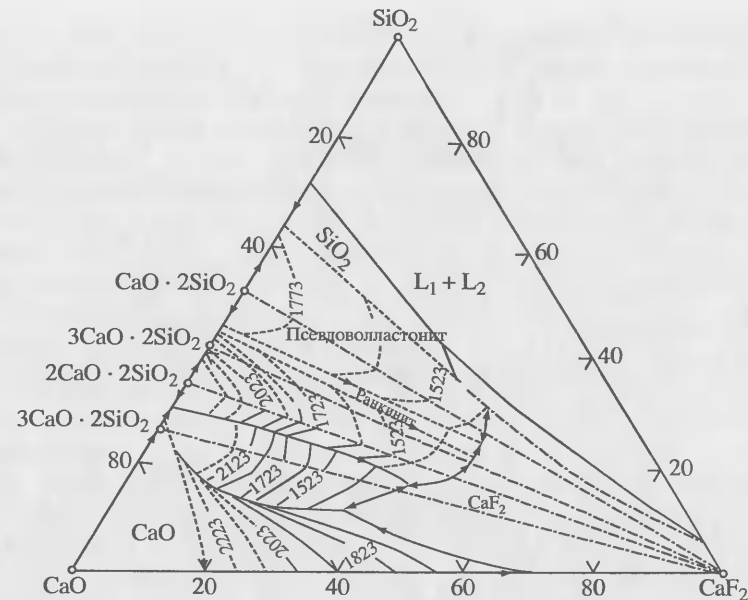


Рис. 12.5. Фазовые равновесия в ликвидусной области системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ по [Mukerji, 1985]

SiF₄ снижать, изменяя давление инертного газа, то линия ликвидуса должна приобрести S-образную форму с резким подъемом температуры вблизи эвтектики и пологим участком с температурой, близкой к температуре плавления SiO₂.

Система $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{CaF}_2$ является единственной силикатно-галогенидной системой с двухвалентными катионами, для которой достаточно полно изучены фазовые отношения. Диаграмма фазовых равновесий приведена на рис. 12.5. По характеру взаимоотношений между CaF_2 и силикатными составами в области ликвидуса фазовые равновесия в этой системе имеют сходство с фазовыми равновесиями как в системе $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2—\text{NaF}$, так и в разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2—\text{NaCl}$. Разрез $\text{CaO}—\text{SiO}_2$ отличается от разреза $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2$ наличием области ликвации в интервале от ~1.0 до 21 мас.% CaO , которая смыкается с областью ликвации разреза $\text{CaF}_2—\text{SiO}_2$ [Ершова, Ольшанский, 1957] (рис. 12.6, а). Здесь наиболее наглядно видна природа ликвации в силикатно-галогенидных расплавах.

Растворимость силикатного компонента в расплаве CaF_2 , который является легкоплавким компонентом системы, очень мала. Котектика силикат— CaF_2 подходит к стороне CaF_2 — SiO_2 в точке с содержанием 5 мас.% SiO_2 , а область ликвации в разрезе CaF_2 — SiO_2 начинается от 7 мас.% SiO_2 . Для рассматриваемой

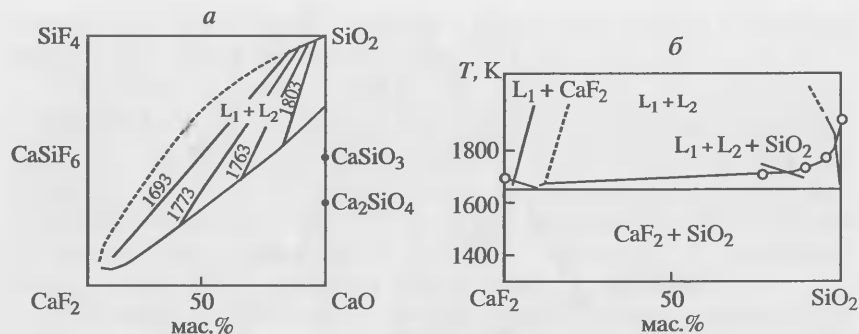


Рис. 12.6. Область ликвации в четверной системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-SiF}_4$ (а) и схематический разрез сечения $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ (б) по [Ершова, Ольшанский, 1957]

системы, так же как и для систем с NaF и NaCl , необходимо определить форму поверхности ликвидуса в поле ликвации. Температура ликвидуса по внутренней границе поля ликвации (см. рис. 12.5) возрастает от температуры, близкой к температуре ликвидуса CaF_2 , до 2080 K в разрезе CaO-SiO_2 . Следовательно, поверхность ликвидуса внутри поля ликвации будет криволинейной. Схематически проекция поверхности ликвидуса в области ликвации изображена на рис. 12.6, б. Видно, что система $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ не является тройной и состав жидких фаз в сечениях на линии ликвидуса зависит от температуры.

Несмотря на то, что область ликвации в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ почти совпадает с областью ликвации в системе $\text{N}_2\text{O-SiO}_2\text{-NaF}$, растворимость компонентов в первой системе значительно выше, чем во второй.

12.2. Зависимость ширины области расслаивания в силикатно-галогенидных системах от катионного и анионного состава расплава

Анализ фазовых диаграмм тройных силикатно-галогенидных систем, проведенный в предыдущем разделе, позволяет сделать два вывода: 1) взаимная растворимость силикатного и галогенидного компонентов уменьшается с увеличением содержания SiO_2 и, следовательно, средних размеров силикатных анионов; 2) при одинаковой степени полимеризации силикатных расплавов растворимость NaCl значительно ниже растворимости NaF . Значит устойчивость гомогенного силикатно-галогенидного расплава определяется стерическими параметрами: размерами силикатных анионов и радиусами ионов F^- и Cl^- . Для проверки этого предположения мы изучали фазовые отношения в ликвидусной

области для двух серий разрезов с постоянным отношением $\text{M}_x\text{O}:\text{SiO}_2$, равным 1:1.5, что отвечает условию постоянства средних размеров силикатных анионов.

В первой серии опытов была изучена зависимость ширины поля ликвации от типа катиона при постоянном анионном составе галогенида. В качестве опорного для этой серии мы взяли разрез $(0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2)\text{-NaF}$, который сечет поверхность ликвидуса в системе $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-NaF}$ по касательной к границе области ликвации, (см. рис. 12.2) и, следовательно, растворимость NaF в силикатном расплаве в этом разрезе близка к предельной. Сравнив растворимость в расплаве $0.4\text{M}_x\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2$ других галогенидов с растворимостью NaF в расплаве $0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2$, можно оценить факторы, влияющие на ширину области несмешиваемости.

В этой серии экспериментов были изучены разрезы $\text{MF-}0.4\text{M}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2$ и $\text{MCl-}0.4\text{M}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2$, а также разрез $\text{CaCl}_2\text{-}0.4\text{CaO} \cdot 0.6\text{SiO}_2$. Разрез $\text{CaF}_2\text{-}0.4\text{CaO} \cdot 0.6\text{SiO}_2$ построен по данным [Mukerji, 1985]. Результаты опытов приведены на рис. 12.7–12.9. При изучении фазовых равновесий в этих разрезах основное внимание уделяли определению положения линий ликвидуса и границ областей расслаивания. Фазовые отношения в подликвидусной области специально не изучали, поэтому на рисунках они не показаны. Из полученных данных следует, что в системах с щелочными катионами растворимость фторидов и хлоридов растет от лития к калию, причем в изокатионных системах растворимость фторидов всегда выше растворимости хлоридов. Если исходить из предположения о том, что галогениды щелочных металлов в силикатно-галогенидных расплавах полностью диссоциированы, а катионы M^+ и анионы F^- и Cl^- равномерно распределены в объеме расплава, то растворимость галогенидов должна расти с уменьшением радиуса катиона. Ранее мы полагали, что обратная зависимость растворимости галогенидов от радиуса катиона связана с устойчивостью автокомплексов [Анфилов и др., 1984; Бобылев и др., 1985а]. Однако, как было отмечено выше, к расплавленным галогенидам щелочных металлов автокомплексная модель неприменима. В связи с этим нами была предложена комбинированная модель, объединяющая в себе модель различных структур и островную модель Заржицкого.

Рентгеноструктурные исследования [Антонов, 1977] показали, что размеры островков в расплавленных галогенидах щелочных металлов растут в рядах KF-NaF-LiF , KCl-NaCl-LiCl , причем в хлориде и фториде лития они состоят примерно из 90 частиц, в то время как для NaCl и KCl – из 27–30 частиц. Если

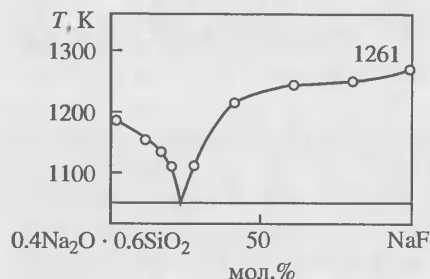
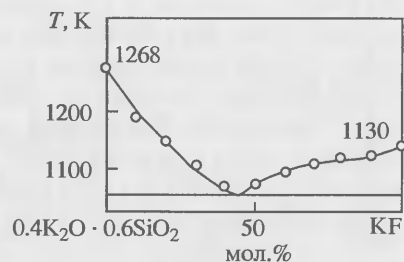
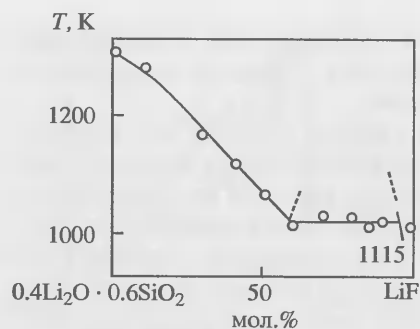


Рис. 12.7. Зависимость взаимной растворимости фторидных и силикатных расплавов от типа катиона

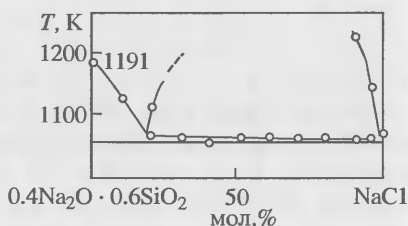
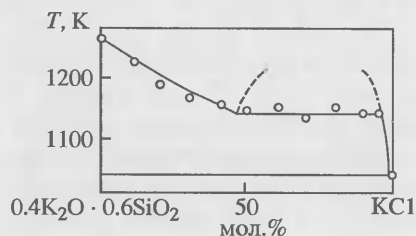


Рис. 12.8. Зависимость взаимной растворимости хлоридных и силикатных расплавов от типа катиона

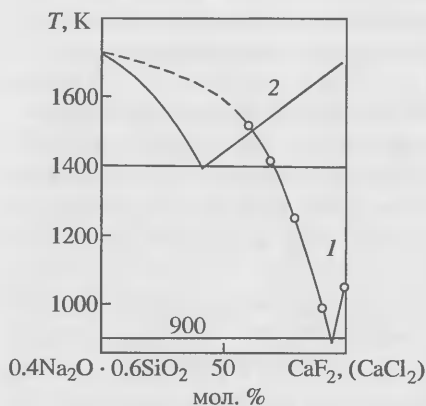
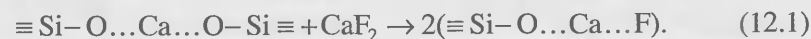


Рис. 12.9. Фазовые равновесия в разрезах $0.4\text{CaO} \cdot 0.6\text{SiO}_2\text{--CaF}_2$ (1) и $0.4\text{CaO} \cdot 0.6\text{SiO}_2\text{--CaCl}_2$ (2)

предположить, что в силикатно-галогенидных расплавах галогениды сохраняют структуру без изменения и образуют свои микрообласти в объеме расплава, то зависимость ширины поля расслаивания от типа катиона можно объяснить размерами устойчивых микрообластей солевого компонента: чем больше их размеры, тем меньше растворимость солевого компонента в силикатном расплаве. Следует заметить, что с позиций островной модели хорошо объясняется наличие широких областей микронеоднородного строения, которые примыкают к границам областей расслаивания.

При закалке расплавов микронеоднородное строение фиксируется по образованию глушеных и опалесцирующих стекол. Характерно, что устанавливается оно только для тех составов, которые примыкают к границе области расслаивания со стороны силикатного компонента.

Иная картина наблюдается в расплавах $0.4\text{CaO} \cdot 0.6\text{SiO}_2$ с CaCl_2 и CaF_2 . Несмотря на то что для расплавов CaCl_2 и CaF_2 характерно образование комплексных ионов типа CaCl^+ и CaF^+ (а возможно, и более сложных четырех- и шестикоординированных комплексов CaCl_4^{2-} и CaCl_6^{4-}), растворимость хлорида и фторида кальция в силикатном расплаве значительно выше, чем для аналогичных солей с щелочными катионами (см. рис. 12.9). Более высокая растворимость CaCl_2 и CaF_2 обусловлена образованием в силикатно-солевом расплаве смешанной кислородно-галогенидной координации катионов [Анфилов и др. 1984]. Схематически это можно представить в виде следующей реакции:



Заметим, что фторидно-силикатные комплексы существуют и в кристаллических силикатах, например, в куспидине и кальциохондрите. Необходимо отметить, что катионные мостики в этих структурах не имеют ничего общего с кислородными мостиками $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$, так как связь между катионами и анионами в этих мостиках иной природы, и реакция (12.1) отражает лишь образование смешанной координации Ca^{2+} . Большая растворимость галогенидов кальция по сравнению с галогенидами щелочей хорошо согласуется с нашей комбинированной моделью. Если предположить, что в расплавах галогенидов кальция основными структурными элементами являются не островки, как в расплавах галогенидов щелочных металлов, а автокомплексы, то по размеру эти элементы окажутся значительно меньше островков, причем они будут соизмеримы с размерами сили-

катных анионов. Возможность образования смешанной галогенидно-кислородной координации катионов Ca^{2+} приводит к созданию единой системы связей между автокомплексами и силикатными анионами, что препятствует объединению галогенидных и силикатных анионов в отдельные группировки, препятствующие расслаиванию расплава.

Для получения более полной информации о влиянии катионов на растворимость галогенидов в силикатном расплаве мы изучили серию разрезов с постоянным содержанием SiO_2 в силикатном расплаве с двумя катионами: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{KCl}$; $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$; $0.5(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{NaCl}$; $0.5(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{KCl}$; $0.5(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{KCl}$; $0.14\text{CaO} \cdot 0.26\text{K}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2-\text{KCl}$. Так же как в предыдущей серии, основное внимание уделялось фазовым отношениям в ликвидусной области.

Рассмотрим сначала квазичетверную систему $0.5\text{Na}_2\text{O} \times 0.5\text{SiO}_2-0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}$. Три ограничивающих ее разреза $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $0.5\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{SiO}_2-0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$ и $0.5\text{Na}_2\text{O} \times 0.5\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ не имеют областей несмесимости. В исследованном нами разрезе $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{KCl}$ обнаружено небольшое поле несмесимости в области, богатой KCl (см. рис. 12.10, а). Существование ограниченной смесимости в этом разрезе противоречит результатам работы [Бобылев и др., 1985а], где было показано, что несмесимость силикатов с хлоридами увеличивается в ряду $\text{K}-\text{Na}-\text{Li}$. Вероятно, это объясняется значительным снижением температуры ликвидуса, ограничивающей поле кристаллизации KCl по сравнению с аналогичным участком диаграммы $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{NaCl}$, что, естественно, должно приводить к снижению взаимной растворимости компонентов. Кроме того, диаграмма $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{KCl}$ заметно отличается от соответствующей диаграммы с натрием. Главная особенность заключается в значительном расширении поля кристаллизации хлорида.

Изучение диагональных разрезов данной квазичетверной системы (см. рис. 12.10) показало, что присутствие в расплавах натрия и калия приводит к образованию значительных областей несмесимости. Это качественно согласуется с результатами исследования ликвации в расплавах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{KCl}$ [Делицин, Мелентьев, 1972]. Однако найденная нами область расслаивания значительно уже, чем установленная в работе [Делицин, Мелентьев, 1972] (см. рис. 12.10, б). Кроме того, в отличие от ограничивающих разрезов силикат-хлорид, которые представляют собой простые эвтектические системы, диагональные разрезы более сложны. Так, на диаграмме $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ имеет место температурный максимум.

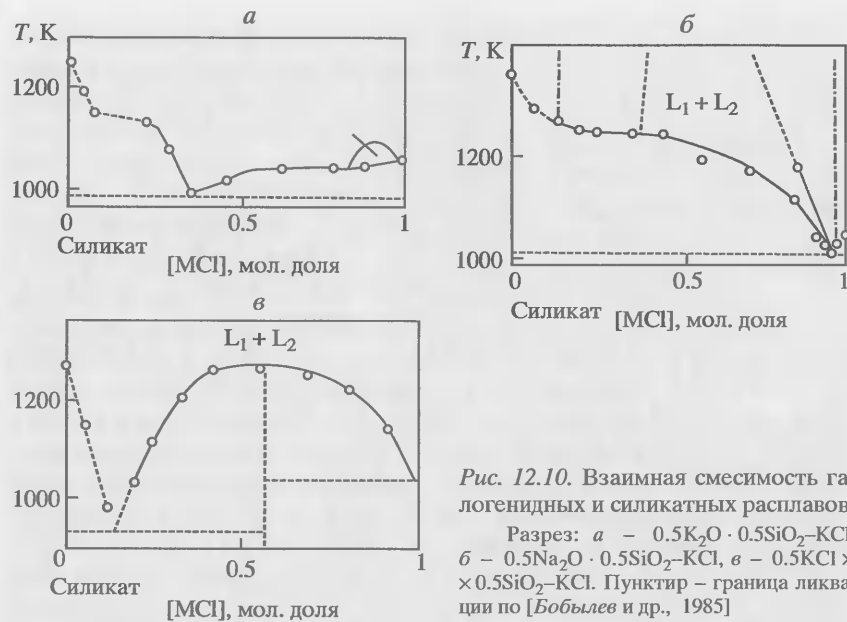


Рис. 12.10. Взаимная смесимость галогенидных и силикатных расплавов

Разрез: а – $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{KCl}$, б – $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{KCl}$, в – $0.5\text{KCl} \times 0.5\text{SiO}_2-\text{KCl}$. Пунктир – граница ликвации по [Бобылев и др., 1985]

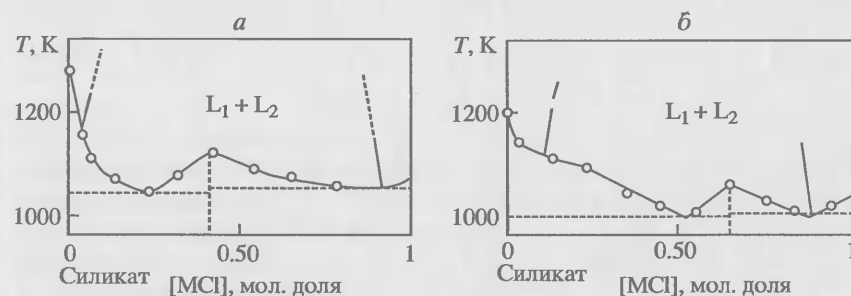


Рис. 12.11. Взаимная растворимость галогенидных и силикатных расплавов в диагональных разрезах системы $0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2-0.4\text{K}_2\text{O}-0.6\text{SiO}_2-\text{NaCl}-\text{KCl}$

а – $0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2-\text{KCl}$; б – $0.4\text{K}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2-\text{NaCl}$

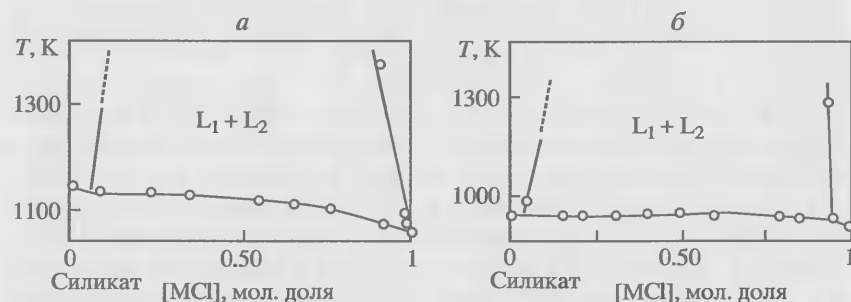


Рис. 12.12. Взаимная растворимость силикатных и галогенидных расплавов

а – $0.5(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{NaCl}$, б – $0.5(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{KCl}$

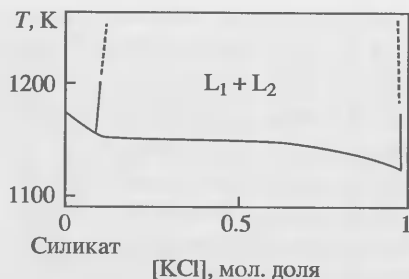


Рис. 12.13. Взаимная растворимость силикатных и галогенидных расплавов в трехкомпонентной системе $0.5(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{SiO}_2\text{--KCl}$

Близкая картина наблюдается в квазичетверной системе $0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2\text{--}0.4\text{K}_2\text{O} \times \times 0.6\text{SiO}_2\text{--KCl--NaCl}$ (рис. 12.11).

В ограничивающих разрезах этой системы $0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2\text{--NaCl}$ и $0.4\text{K}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2\text{--KCl}$ имеется поле несмесимости шириной соответственно 80 и 50 мол.% [Анфилов и др., 1984]. На диагональных разрезах ширина полей ликвации несколько больше, а фазовые диаграммы имеют максимум на кривой ликвидуса, свидетельствующий об образовании взаимных химических соединений. Широкое поле несмесимости установлено в системе $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2\text{--NaCl}$, однако построить диаграмму с приемлемой точностью не удалось из-за значительной неопределенности в составах, вызванной большими потерями массы расплава. Для определения влияния Li_2O на фазовые отношения однокатионных силикатно-солевых систем нами были изучены разрезы $0.5(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{SiO}_2\text{--NaCl}$ и $0.5(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O}) \cdot 0.5\text{SiO}_2\text{--KCl}$ (см. рис. 12.12).

Присутствие в расплавах Li и Na, так же как Li и K, приводит к еще большему расширению области несмесимости по сравнению, например, с аналогичной областью для натрий-калиевых расплавов (см. рис. 12.10). В расплавах с литием растворимость хлоридов сокращается до 3–8 мол.%. Дальнейшее усложнение системы (рис. 12.13) не приводит к существенным изменениям размеров области ликвации. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что усложнение щелочно-хлоридных расплавов по катионному составу приводит к резкому расширению области несмесимости, причем эта область тем шире, чем сильнее различаются ионные потенциалы катионов ($\mu = z/r$, где z – заряд, r – радиус иона).

Аналогичные результаты получены и для более сложных силикатно-солевых расплавов. Область расслаивания в системе альбит–LiF значительно шире, чем в системе альбит–NaF, а в расплавах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--NaCl}$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--KCl}$ наблюдается практически полная несмесимость [Делицин, Мелентьев, 1970]. Однако в системах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--LiF}$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--NaF}$ ликвация отсутствует, при этом, судя по кривизне линии ликвидуса, расплавы с LiF более склонны к расслаиванию, чем расплавы с NaF.

Первоначально мы пытались объяснить уменьшение растворимости галогенидов в поликатионных системах (как в однокомпонентных разрезах) с позиций автокомплексной модели [Бобылев и др., 1985], полагая, что в системах с катионами с резко различными ионными радиусами и разной поляризацией анионов должны образовываться смешанные комплексы типа $\text{M}'_3\text{MCl}_4$ и $\text{M}'_3\text{MF}_4$. Однако автокомплексная модель может быть использована в лучшем случае для пар двухвалентных катионов, например для Ca^{2+} и Mg^{2+} , но едва ли ее можно применять к парам щелочных катионов. Рентгеноструктурные исследования смешанных галогенидных расплавов отсутствуют и информации о взаимном расположении катионов различного типа нет.

Рассмотрим взаимное влияние катионов на растворимость галогенидов в силикатных расплавах с позиций предложенной нами комбинированной модели. Очевидно, что ни модель различных структур, ни островная модель в отдельности дать разумное объяснение уменьшению растворимости галогенидов в двухкатионных системах не в состоянии. В соответствии с комбинированной моделью растворимость галогенида в силикатном расплаве определяется размерами и прочностью островков, в которых концентрируются ионы с кристаллоподобными степенями свободы. Как следует из расчетов зависимости координационного числа катиона от размера островка (см. табл. 11.5), максимальные размеры островков наблюдаются в системах, в которых имеет место максимальная поляризация анионов. В смешанных солевых расплавах, в частности в двухкомпонентных системах, должно иметь место дополнительное структурирование как в островках, так и в промежутках между ними, способствующее стабилизации и, возможно, увеличению размеров островков. Мы уже отмечали, что резкое падение поверхностного натяжения расплава системы LiCl--CsCl [Смирнов, Степанов, 1966], можно объяснить тем, что газоподобные позиции в смешанном расплаве заполняются преимущественно крупными катионами Cs^+ . Можно также ожидать, что в островках будет наблюдаться упорядоченное расположение катионов разного сорта. Не исключено, что при этом будут возникать периодические структуры с чередованием координационных сфер, обогащенных катионами одного типа. В пользу этого свидетельствует значительная величина энтальпии смешения, которая для системы LiCl--CsCl достигает 6.9 кДж/моль при энтропии смешения, не превышающей всего 1.55 Дж/моль [Марков, 1974]. При равномерном распределении катионов в расплаве, допускающем обмен между всеми позициями, энтропия смешения должна составлять ~5.76 Дж/моль.

Неравномерное распределение катионов разного типа между газоподобными и кристаллоподобными позициями может привести к увеличению поверхностного натяжения на границе островков с полостями, заполненными газоподобными частицами. Это приведет, в свою очередь, к повышению поверхностной энергии, которое должно компенсироваться увеличением размеров островков.

В заключение раздела, исходя из общих соображений о природе расслаивания в неорганических системах, рассмотрим силикатно-солевые расплавы. Беляевым [Беляев, 1960] была предпринята попытка систематизировать и обобщить значительный экспериментальный материал по этому вопросу. Он предложил разделить ликвирующие системы типа $AX-BY$ на две группы: а) системы, в которых расслаивание является следствием взаимной нерастворимости компонентов; б) системы, в которых расслаивание обусловлено частичным разложением при плавлении одного из компонентов с образованием продукта, не смешивающегося с другим компонентом. В системах первого типа один из компонентов должен быть простым соединением, например галогенидом или оксидом металла, дающим катион с внешней электронной оболочкой, отличной от внешней оболочки благородного газа, или же ангидридом кислоты (B_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 и т.п.). Другой компонент – типичная соль (обычно щелочного металла). Очевидно, что рассматриваемые нами системы относятся скорее ко второму типу. Прежде всего это однокатионные силикатно-солевые системы. Автор классификации также относит к этому типу аналогичные поликатионные системы $KCl-Na_2B_4O_7$ и $NaCl-K_2B_4O_7$, считая, что бораты при плавлении разлагаются с образованием B_2O_3 , который не смешивается с галогенидами.

Действительно, в силикатно-солевых расплавах несмешимость является прежде всего следствием несовместимости ионной структуры типичных солей с ионно-ковалентной структурой SiO_2 . В пользу этого свидетельствует тот факт, что область несмешимости в них тем шире, чем больше содержание SiO_2 в составе силикатного компонента. Расслаивание, при котором ликвирующие расплавы распадаются на практически чистый SiO_2 и фазу, содержащую преимущественно анионы с небольшой степенью полимеризации, также указывает на несовместимость высокоионизированной и ионно-ковалентной структур. Таким образом, силикатно-солевые расплавы с одним щелочным катионом вполне отвечают определению систем второго типа. Правда, не смешивающийся с галогенидом силикат не всегда разлагается при плавлении с образованием кремнезема.

В таких случаях структурно несовместимыми с галогенидами являются полимеризованные силикатные анионы с высоким отношением числа мостиковых к числу немостиковых атомов кислорода. Однако появление или резкое расширение области несмешимости при последовательном замещении одного щелочного катиона другим, а затем сужение этой области при полной замене катионов не укладывается в определение систем, относящихся ко второму типу. Как было показано выше, объяснить это можно изменением структуры одного из компонентов при усложнении его катионного состава. Такие системы следует отнести к отдельной группе. Отличительным признаком систем данного типа является образование надструктуры, приводящей к микронеоднородному строению солевого компонента благодаря дифференциации входящих в него катионов или анионов различного сорта. При этом прочность и размеры микронеоднородностей (островков) должны возрастать с увеличением разности ионных потенциалов катионов или анионов различного сорта, входящих в систему.

Данное предположение хорошо согласуется с рассмотренными выше результатами исследований ликвации в поликатионных системах. В частности, из него следует, что в литий-натриевых и тем более в литий-калиевых расплавах поля несмешимости должны быть шире, чем в натрий-калиевых расплавах. Это связано с тем, что разность потенциалов лития и натрия (лития и калия) больше, чем натрия и калия.

К отдельной группе помимо поликатионных силикатно-солевых систем следует отнести также ряд других систем, в том числе и галогенидных (например, $CsCl-LiF$, $CsBr-LiF$), которые не укладываются в классификацию Беляева. В таких системах присутствуют две пары катионов и анионов, сильно различающихся по ионному потенциалу и поляризуемости, поэтому возможно образование двух типов островков, смешимость которых ограничивается энергетическими и структурными факторами.

Аналогично силикатно-галогенидным ведут себя и некоторые карбонатно-галогенидные расплавы. Обнаружена несмешимость ряда хлоридов и бромидов щелочных металлов с карбонатом лития [Лесных, Гарматика, 1967]. При этом установлено, что область несмешимости тем шире, чем сильнее различия в размерах катионов. Кроме того, карбонатно-бромидные расплавы хуже смешиваются, чем соответствующие карбонатно-хлоридные.

Таким образом, в несмешивающихся расплавах, которые мы относили к отдельной группе, не обязательно присутствие высо-

кополимеризованного компонента. Большая группа систем, не содержащих сильно ассоциированного компонента, имеет область несмешиваемости, которая обусловлена спецификой межчастичных взаимодействий в галогенидном компоненте, приводящих к появлению различных по составу островков, что при определенных условиях способствует появлению несмешиваемости.

12.3. Фазовые отношения в алюмосиликатно-галогенидных системах

Первой алюмосиликатной системой с галогенидом, в которой были исследованы фазовые равновесия, является $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – NaF [Koster van Groos, Willie, 1968]. Фазовые равновесия были изучены закалочным методом в запаянных золотых и платиновых ампулах. По данным Костера ван Грооса и Вилли, в ней наблюдаются простые эвтектические взаимоотношения компонентов (рис. 12.14). Позже разрез $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – NaF был изучен в работе [Делицин, Мелентьев, 1970]. Установлена область ликвации в интервале от 52.3 до 96.5% NaF с эвтектикой около 50% NaF , расположенной между границей области ликвации и альбитовым компонентом (рис. 12.15).

В связи с противоречивостью экспериментальных данных мы повторно провели исследование фазовых равновесий для разреза альбит– NaF , используя хорошо зарекомендовавший себя визуально-политермический метод. Результаты этих исследований приведены на рис. 12.15. Как и следовало ожидать, в области высоких содержаний NaF в системе имеет место расслаивание расплава на две жидкости, одна из которых представлена практически чистым фторидом натрия. Процесс плавления шихты и расслаивания расплава, содержащего 90 мол.% NaF , иллюстрирует рис. 12.16. Если глинозем рассматривать как аналог SiO_2 и считать, что молярная доля оксидов-сеткообразователей в альбитовом расплаве равна 0.875, то ширина поля ликвации в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – NaF окажется значительно уже, чем в системе Na_2O – SiO_2 – NaF при эквивалентном содержании SiO_2 . Это возможно только в том случае, если плавление альбитового компонента в смеси $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – NaF происходит инконгруэнтно.

На инконгруэнтный характер плавления указывает также несовпадение минимума на кривой ликвидуса с температурой солидуса. При обсуждении этого вопроса мы предположили, что инконгруэнтность обусловлена образованием SiF_4 и силикатов

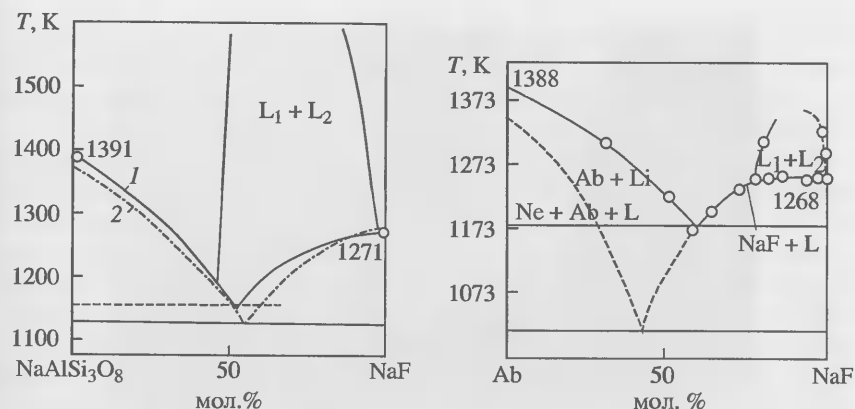
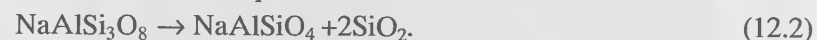


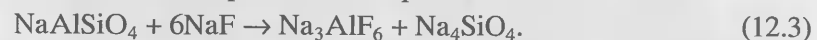
Рис. 12.14. Фазовые равновесия в системе альбит– NaF по данным работ [Смирнов и др., 1966] (1) и [Koster van Groos, Willi, 1968] (2)

Рис. 12.15. Фазовые равновесия в системе альбит– NaF по данным авторов

натрия [Анфилов и др., 1984] Тетрафторид кремния действительно образуется в процессе опытов, но масштаб этого процесса недостаточен для столь сильного смещения составов расплава от бинарного разреза альбит– NaF . Более вероятно разложение альбита при плавлении



Такое разложение установлено нами по характеру изменения ИК-спектров альбитового стекла, полученных закалкой расплавов, выдержанных при различных температурах [Анфилов, 1975]. В этом случае система становится тройной – с компонентами NaAlSiO_4 , SiO_2 и NaF . Этого, однако, не достаточно для понижения температуры солидуса в системе альбит– NaF до ~1000 К. Есть основание полагать, что кроме разложения альбита на нефелин и кварц происходит еще взаимодействие нефелина с NaF с образованием криолита



К обсуждению этой реакции мы вернемся при анализе фазовых равновесий в системе нефелин– NaF .

Проанализируем причины расхождения наших результатов с данными Костера ван Грооса и Вилли. Последние применяли закалочный метод и раскристаллизованный фторид натрия принимали за продукт равновесной кристаллизации, образовавшийся ниже температуры ликвидуса. При использовании визуального метода расслаивание расплава видно непосредственно под микроскопом, причем происходит оно одновременно

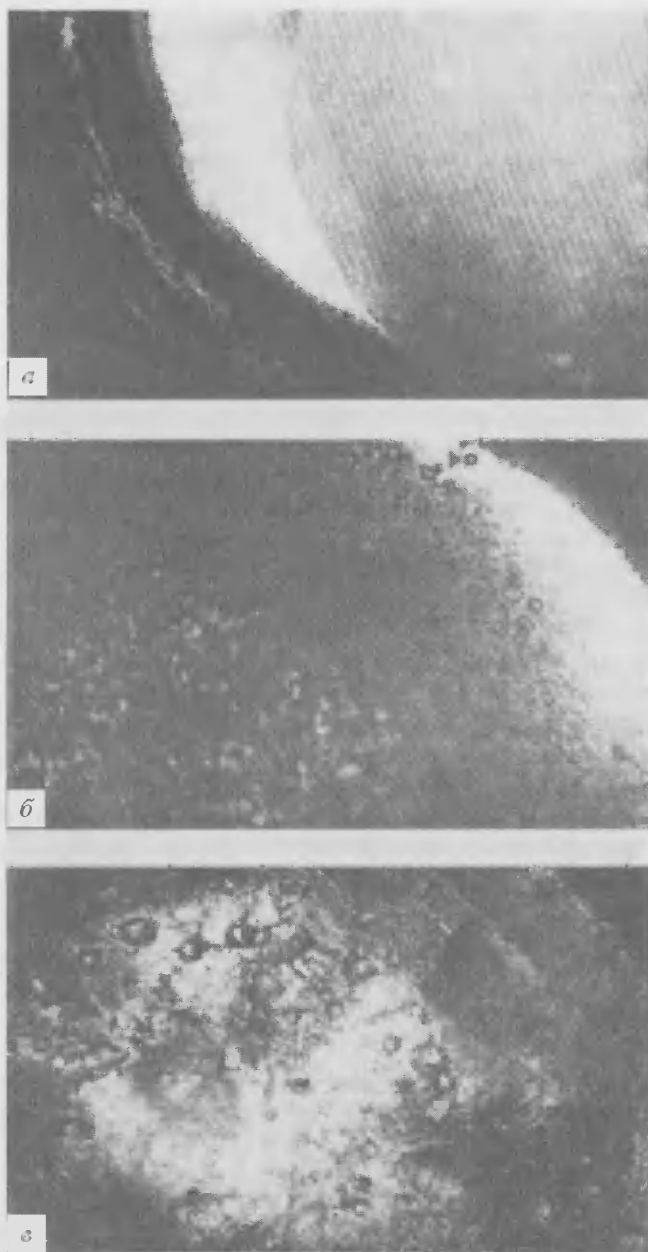


Рис. 12.16. Процессы плавления и расслаивания в системе альбит–NaF
а – начало плавления; б – появление капель силикатного расплава на линии ликвидуса; в – полное плавление

с полным плавлением шихты (см. рис. 12.16). Характерно, что положение котектики на нашей диаграмме совпадает с положением эвтектики на диаграмме упомянутых исследователей.

Фазовые отношения в системе нефелин–NaF детально изучены в работе [Когарко, Кригман, 1970]. Эта система существенно отличается от системы альбит–NaF. Область ликвации в ней значительно шире, чем в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ –NaF, причем если в случае альбита температура ликвидуса близка к температуре плавления NaF, то в системе NaAlSiO_4 –NaF область ликвации отделена от области кристаллизации NaF эвтектикой, и температура ликвидуса на 30 К выше температуры плавления NaF (рис. 12.17). На границе области ликвации со стороны NaF обнаружено образование неизвестного химического соединения, изотропные кристаллы которого имеют показатель преломления 1.525 [Когарко, Кригман, 1970]. По всем параметрам (кроме показателя преломления) эта фаза соответствует кубической модификации криолита, устойчивой при температуре выше 838 К [Мелентьев и др., 1967].

Естественно, что реакция (12.3) отражает лишь направление смещения равновесия в расплаве в результате взаимодействия компонентов и из нее не следует, что все продукты реакции должны кристаллизоваться на линии ликвидуса. Изменение свободной энергии реакции (12.3), рассчитанное по термохимическим данным, приведенным в справочниках [Наумов и др., 1971; Robi et al., 1978], без учета изменения теплоемкостей при 1300 К составляет ~110 кДж/моль. С учетом этой реакции можно объяснить значение температуры ликвидуса в области ликвации и наличие узкого поля подликвидусной ликвации, а также большую ширину области расслаивания по сравнению с аналогичной величиной для системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Характерной особенностью системы NaAlSiO_4 –NaF является наличие широкого поля микроликвации, область которой примыкает к границе расслаивания со стороны нефелина (см. рис. 12.17).

Вопрос о границе между областями расслаивания и микро-расслаивания весьма сложен. Четкого разделения этих областей по размерам фазовых областей провести нельзя. Условно считается, что такой границей являются размеры капелек одной фазы в матрице другой фазы [Андреев и др., 1974]. Интересные эксперименты по определению границы между полем микроликвации и макрорасслаиванием проведены Когарко и Кригманом. Они установили, что при центрифугировании расплава в области микроликвации он не разделяется на макрообласти. Более того, микрогетерогенная структура закаленных стекол возникает, даже если нефелиновое стекло покрывалось слоем NaF и плав-

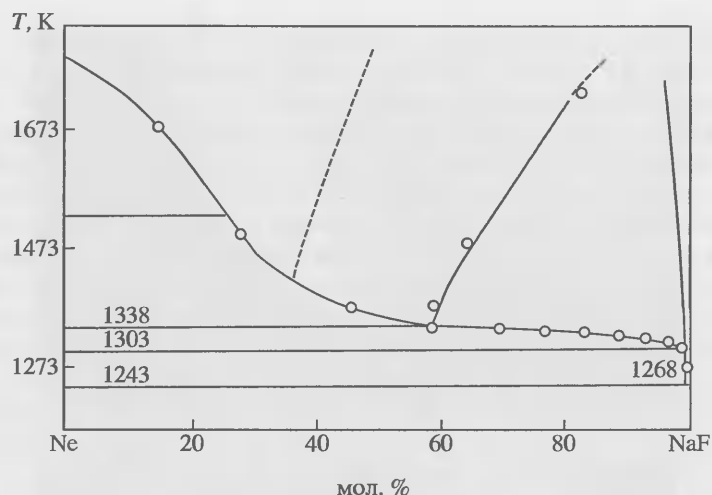


Рис. 12.17. Диаграмма фазовых равновесий в системе нефелин–NaF [Козарко, Кригман, 1970]

ление такой двухслойной смеси проходило без перемешивания. Поэтому в качестве критерия ликвации было выбрано условие, согласно которому при плавлении двухслойной шихты возникало разделение расплава на два слоя. Результаты этих экспериментов показали, что микронеоднородное строение расплава, при закалке фиксировавшееся в виде микроликвации, возникает выше линии ликвидуса и характерно для фторидно-силикатных расплавов.

Кроме систем альбит–NaF и нефелин–NaF расслаивание обнаружено также в системе альбит–LiF [Мелентьев и др., 1967]. Область расслаивания в этой системе лежит между 99.0 и 23.5 мол.% LiF (рис. 12.18). Система альбит–LiF по соотношению температур ликвидуса легкоплавкого компонента (LiF) и ликвидуса в области расслаивания аналогична системе нефелин–NaF, хотя температура плавления литиевого аналога криолита значительно ниже температуры ликвидуса в области ликвации.

Рассмотрим влияние глинозема на ширину поля ликвации. Трехкомпонентные составы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, для которых установлено расслаивание с NaF (рис. 12.19), получены путем плавления соответствующих трехкомпонентных составов с добавлением к ним 80 мол.% NaF. При таком соотношении силикатного и фторидного компонентов ликвация визуально устанавливается наиболее легко. Анализ полученных данных показал, что в области составов с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$ глинозем является эквивалентом SiO_2 . Поэтому граница несмеси-

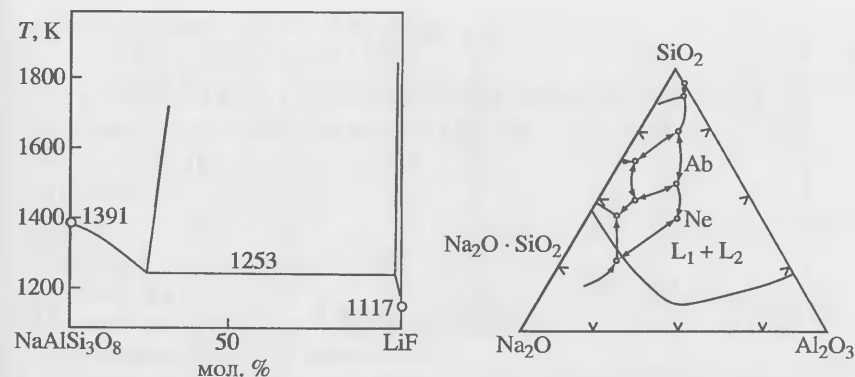
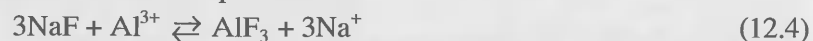


Рис. 12.18. Фазовые равновесия в системе альбит–LiF [Мелентьев, 1967]

Рис. 12.19. Проекция области расслаивания в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ –NaF на плоскость $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

мости идет параллельно линиям равных содержаний Na_2O (см. рис. 12.19).

В области составов с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1$ часть Al^{3+} переходит в шестерную координацию и начинает выступать в роли катионов-модификаторов. Можно ожидать, что в этих условиях обменное равновесие



будет сдвинуто в сторону образования более прочных алюмофторидных комплексов, а ионы натрия пойдут на компенсацию избыточных валентностей в алюмоокислородном каркасе. Максимальное количество алюминия в четверной координации для расплавов состава $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ составляет 1/3 от содержания алюминия в расплаве. Поэтому расплав $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ при одном и том же содержании SiO_2 оказывается более полимеризованным, чем расплавы на стороне $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Этим можно объяснить расширение области расслаивания в сторону вершины Al_2O_3 .

Заметим, что в бинарном сечении $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в интервале от 10 до 55 мол.% Al_2O_3 наблюдается метастабильная ликвация [Андреев и др., 1974]. Добавление фторида натрия к этим компонентам переводит метастабильную ликвацию в равновесную, т.е. оказывает на алюмосиликатный расплав действие, аналогичное эффекту высаливания [Анфилов и др., 1984]. Таким образом, глинозем во фторидно-силикатных расплавах выступает как компонент, расширяющий поле несмеси-мости между фторидным и силикатным расплавами, а фторид натрия – как компонент, способствующий расслаиванию расплавов в области составов с метастабильной ликвацией.

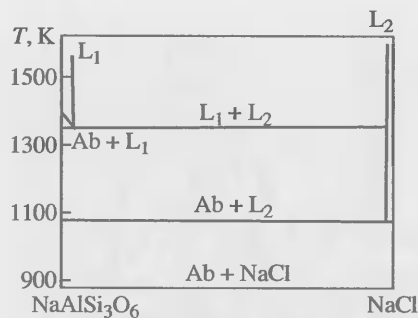


Рис. 12.20. Область расслаивания расплава в системе альбит–NaCl

В заключение рассмотрим литературные данные по изучению ликвации в алюмосиликатных системах с хлором. Первые результаты получены в 1968 г. для разреза $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaCl}$ [Делицин, Мелентьев, 1970]. В этом разрезе

установлено широкое поле расслаивания с постоянной температурой ликвидуса (1123 К). Растворимость альбитового компонента в NaCl при температуре ликвидуса составляет ~15.5 мол.%. В 1969 г. этот же разрез был изучен авторами работы [Когарко, Рябчиков, 1969]. Растворимость NaCl в $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, по их данным, составляет ~13.5 мол.%, температура ликвидуса в области ликвации равна 1363 ± 20 К (рис. 12.20), т.е. на 14 К больше. Чтобы оценить корректность приведенных в этих работах температур ликвидуса, мы рассчитали зависимость температуры ликвидуса от мольной доли $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ в расплаве по уравнению Шредера. Энтальпия плавления альбита принята равной 59.279 кДж/моль, температура плавления 139 К [Rohrbaugh et al, 1978]. Расчет показал, если коэффициенты активности альбита и NaCl в расплаве равны единице, то при температуре ликвидуса 1123 К мольная доля альбитового компонента в насыщенном расплаве должна быть 0.26, а при 1363 К – 0.88. Последняя величина точно соответствует предельной концентрации NaCl в альбитовом расплаве, экспериментально установленной Когарко и Рябчиковым. Эти исследователи определили также область ликвации для разреза $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaCl}$. По размерам и конфигурации она аналогична области расслаивания в разрезе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaCl}$. Растворимость NaCl в расплаве нефелина составила ~7.5 мол.%, а температура ликвидуса – 1782 К. Растворимость оказалась явно заниженной, а температура завышенной, так как расчет по уравнению Шредера с использованием этих величин дает энтальпию плавления нефелина в два раза выше, чем у альбита, что маловероятно. Характерно, что температура ликвидуса в системах альбит–NaCl и нефелин–NaCl хорошо согласуется с принципом расслаивания в системах с не взаимодействующими компонентами: температура ликвидуса в области расслаивания близка к температуре плавления тугоплавкого компонента.

Глава 13

СВОЙСТВА СИЛИКАТНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

3.1. Плотность

Важную информацию о характере взаимодействия галогенидов со структурой силикатных расплавов дают зависимости их физико-химических свойств от состава. Одним из таких свойств является плотность и рассчитываемый по измерению плотности мольный объем расплава. Известно, что при идеальном смешении компонентов мольный объем расплава является аддитивной функцией состава. При интенсивном взаимодействии компонентов наблюдаются значительные отклонения от аддитивной кривой.

Плотность силикатно-галогенидных расплавов изучалась в работах [Кригман, 1970; Бобылев и др., 1980]. В опытах Кригман использовал метод взвешивания платинового тела. Точность измерения составляла 0.3%. Измерены плотности расплавов в частных разрезах систем $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2\text{--LiF}$, $\text{K}_2\text{O--SiO}_2\text{--KF}$ и $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2\text{--NaF}$. Результаты измерений приведены в табл. 13.1. Установлена температурная зависимость плотности

$$\rho_T = \rho_{1523} + (1523 - T) \frac{d\rho}{dT}, \quad (13.1)$$

где ρ_T и ρ_{1523} – плотность при температурах T и 1523 К соответственно, $d\rho/dT$ – коэффициент термического расширения.

В дополнение к этим данным нами изучены плотности расплавов в разрезах $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaCl}$, $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{--KCl}$, а также в некоторых разрезах системы $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2\text{--NaF}$. Измерения проводили дилатометрическим методом, путем определения объема навески расплава в цилиндрическом платиновом тигле. Метод измерений аналогичен использованному Бокрисом и Мэллорсом [Bockris, Mellors, 1956]. Объем определяли по данным измерения толщины расплава от поверхности мениска до дна тигля. Для этого ячейка, состоящая из тигля и проволоочного электрода, связанного с микрометрическим винтом, была включена в цепь моста переменного тока, с помощью которого фиксировалось касание проволоочным электродом мениска и дна тигля. Такие

Таблица 13.1

Плотность и коэффициенты термического расширения расплавов

MF, мол. %	ρ_{1250} , г/см ³	$\frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot 10^4$, град ⁻¹	MF, мол. %	ρ_{1250} , г/см ³	$\frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot 10^4$, град ⁻¹
LiF–Li ₂ O · SiO ₂			NaF–Na ₂ O · 1.5SiO ₂		
0	2.088	2.22	0	2.199	2.00
10	2.064	2.35	10	2.163	2.55
20	2.028	2.60	20	2.130	2.80
30	1.994	2.60	32	2.091	3.60
40	1.971	2.88	40	2.068	3.80
50	1.926	3.12	45	2.045	3.90
60	1.857	3.20	50	2.033	4.00
70	1.772	3.82	55	2.006	4.35
80	1.685	3.92	60	1.990	4.35
90	1.659	4.15	65	1.968	4.45
100	1.623	4.38	81	1.881	4.85
LiF–Li ₂ O · 2SiO ₂			NaF–Na ₂ O · 2SiO ₂		
0	2.160	1.80	0	2.209	1.72
10	2.126	2.23	25	2.127	2.20
15	2.108	2.17	38	2.089	2.60
20	2.083	2.49	40	2.075	2.80
30	2.047	2.69	42	2.066	2.90
40	2.013	3.09	44	2.053	3.25
50	1.954	3.03	45	2.048	3.15
60	1.883	3.60	47	2.046	3.20
70	1.831	3.86	50	2.031	3.40
80	1.757	3.77	52	2.026	3.55
90	1.685	4.17	55	2.016	3.35
NaF–Na ₂ O · SiO ₂			57	2.000	3.55
0	2.190	2.37	60	1.989	3.85
25	2.116	3.20	62	1.977	3.60
34	2.087	3.37	75	1.910	4.75
43	2.054	3.80	NaF–Na ₂ O · 4SiO ₂		
50	2.021	4.00	0	2.193	0.67
55	2.003	4.27	10	2.175	1.10
60	1.988	4.67	20	2.138	2.07
65	1.955	5.00	30	2.092	2.80
70	1.940	5.20	40	2.047	3.03
75	1.908	5.25	50	2.006	3.15
80	1.883	5.30	60	2.002	3.75
85	1.852	5.30	70	1.965	4.30
95	1.806	5.60	78	1.924	4.63
100	1.782	5.80	90	1.872	5.40

Таблица 13.1 (окончание)

MF, мол. %	ρ_{1250} , г/см ³	$\frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot 10^4$, град ⁻¹	MF, мол. %	ρ_{1250} , г/см ³	$\frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot 10^4$, град ⁻¹
KF–K ₂ O · 2SiO ₂			KF–K ₂ O · 4SiO ₂		
0	2.180	2.15	0	2.190	1.45
10	2.115	2.97	5	2.173	1.75
20	2.070	3.40	10	2.140	2.09
30	2.019	3.74	20	2.092	2.57
40	1.960	4.17	30	2.054	3.54
40	1.952	4.20	40	1.957	4.17
50	1.902	4.71	50	1.901	4.40
60	1.847	5.06	55	1.872	4.74
70	1.786	5.66	60	1.859	4.43
80	1.747	5.74	70	1.811	4.89
90	1.703	5.77	80	1.748	5.26
90	1.691	6.06	85	1.723	5.75
100	1.645	6.42	90	1.702	5.77
100	1.651	6.27	92	1.693	5.83

замеры проводили по диаметральному профилю тигля в 10 точках, а по ним строили сечение расплава. По профилю сечения графически определяли радиус его кривизны R . Объем расплава находили как $(V_1 - V_2)$ – разность объемов цилиндра высотой h , и объема шарового сегмента с радиусом r (рис. 13.1). Абсолютная погрешность определения $\Delta V_1 = \pm 0.03$ см³ и $\Delta V_2 = \pm 0.024$ см³. Полный объем расплава был 4.2 см³ (относительная погрешность определения объема $\pm 1.3\%$). Результаты измерений приведены на рис. 13.2. Расплавы K₂SiO₃–KCl исследовали методом гидростатического взвешивания.

Плотность силикатного расплава находят по уравнению [Бобылев, Анфилов, 1980а]

$$\rho = \frac{M_{M_xO} N_{M_xO} + M_{SiO_2} N_{SiO_2}}{\bar{V}_{M_xO} N_{M_xO} + \bar{V}_{SiO_2} N_{SiO_2}}. \quad (13.2)$$

Аналогичную зависимость можно предположить [Бобылев и др., 1980] и для плотности силикатно-солевых расплавов:

$$\rho = \frac{M_{MX} N_{MX} + [2M_{M_xO} + (2N_{SiO_2} / N_{M_xO}) M_{SiO_2}] N_a}{\bar{V}_{MX} N_{MX} + [2\bar{V}_{M_xO} + (2N_{SiO_2} / N_{M_xO}) \bar{V}_{SiO_2}] N_a}. \quad (13.3)$$

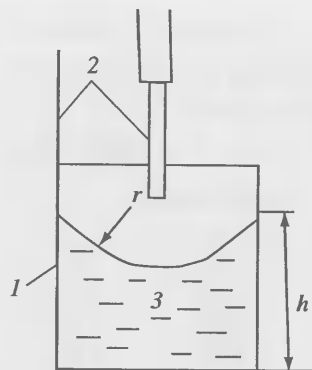


Рис. 13.1. Схема ячейки для измерения плотности расплавов

1 – тигель; 2 – электроды; h – высота расплава; r – радиус кривизны мениска

Здесь M_{M_xO} , M_{SiO_2} и M_{MX} – молекулярные массы оксида металла, SiO_2 и галогенида металла; N_{M_xO} , N_{SiO_2} , и N_{MX} – их мольные доли в расплаве; $\bar{V}_{M_xO}$ – мольный объем связанного в силикатные комплексы оксида металла, в котором в качестве иона кислорода выступают немостиковые атомы кислорода силикатных анионов; $\bar{V}_{SiO_2}$ и $\bar{V}_{MX}$ – мольные объемы расплавленных кремнезема и галогенида; N_a – мольная доля силикатных анионов в расплаве. Мольные доли галогенида и N_a определяются как доли частиц от суммы молей галогенида и силикатных полимерных форм (X_n):

$$N_a = \frac{n_{SiO_2} / \bar{X}_n}{n_{SiO_2} / \bar{X}_n + n_{MX}}, \quad N_{MX} = \frac{n_{MX}}{n_{SiO_2} / \bar{X}_n + n_{MX}},$$

где n_{SiO_2} и n_{MX} – числа молей SiO_2 и галогенида в расплаве. Результаты расчета плотности по уравнению (13.3) приведены на рис. 13.3.

Зависимости мольных объемов расплавов от состава, рассчитанные на 1 моль суммы мольных долей оксидов и галогенида щелочного металла (см. рис. 13.2), имеют положительные, отрицательные и знакопеременные отклонения от аддитивной зависимости. По-видимому, такие отклонения обусловлены ошибками измерения. Систематические отклонения от аддитивной прямой для разрезов $Na_2O \cdot SiO_2 - NaF$, $Na_2O \cdot 1.5SiO_2 - NaF$, $Na_2O \cdot 2SiO_2 - NaF$, $Na_2O \cdot 4SiO_2 - NaF$ выходят за пределы ошибок измерения. Особенно сильны положительные отклонения от аддитивной прямой для последнего разреза при содержании 80 мол.% LiF. Такие отклонения в принципе противоречат идее об отсутствии взаимодействия между галогенидными и силикатными расплавами, но не согласуются и с предположением о деполимеризации силикатного расплава путем образования связей Si-F [Кригман, 1970]. В этом случае должно иметь место отрицательное отклонение значительно большее, чем наблюдается

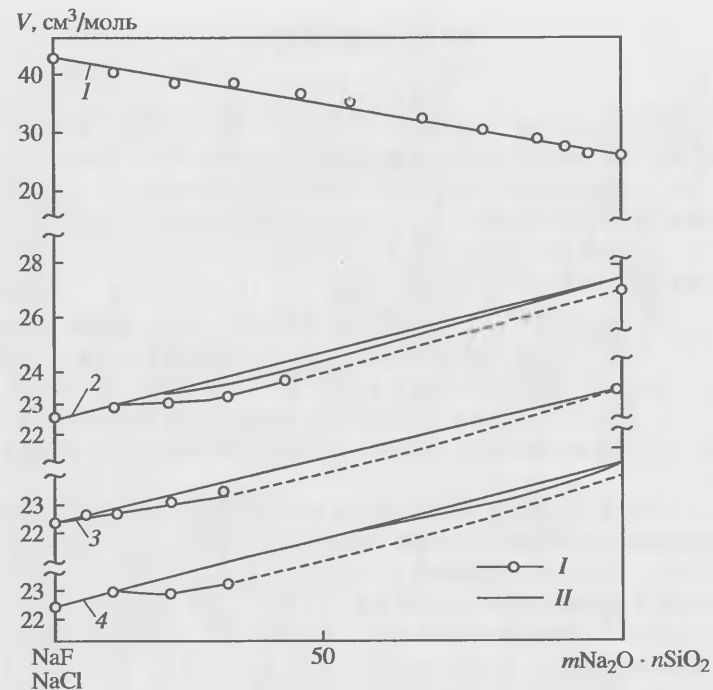
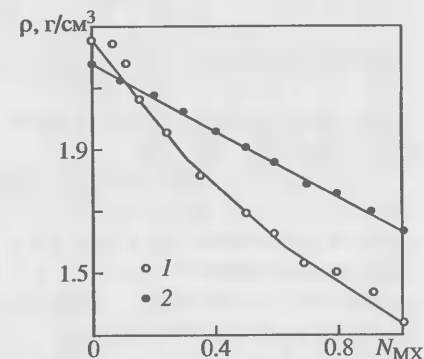


Рис. 13.2. Зависимость мольных объемов расплавов $Na_2O - SiO_2 - NaF$ от состава

1 – $Na_2O \cdot SiO_2 - NaCl$; 2 – $Na_2O \cdot SiO_2 - NaF$; 3 – $Na_2O \cdot 2.33SiO_2 - NaF$; 4 – $Na_2O \cdot 4SiO_2 - NaF$; I – данные авторов; II – по данным работы [Кригман, 1970]

Рис. 13.3. Зависимость плотности расплавов $Na_2O \cdot SiO_2 - NaCl$ (1 – данные авторов) и $K_2O \cdot SiO_2 - KF$ (2 – по данным работы [Кригман, 1970]) от состава

Линии – расчет при $T = 1473$ K



в изученных разрезах. Систематические отрицательные отклонения мольных объемов от аддитивных величин для разрезов с NaF не превышают 1.5–2% и вполне могут быть обусловлены специфическим строением расплавленного фторида натрия, для которого предполагается возможность образования ионов Na_2F^+ [Антипин, 1956].

13.2. Вязкость

Несмотря на то что фтор широко используют как компонент металлургических шлаков, существенно снижающий их вязкость, экспериментальных данных по вязкости силикатно-галогенидных расплавов получено очень мало и влияние фтора изучено главным образом в сложных, многокомпонентных системах [Шелудяков, 1980]. Данные о вязкости силикатно-хлоридных расплавов отсутствуют. Между тем именно вязкость является основным параметром, по которому можно судить о характере взаимодействия галогенидов с силикатным расплавом. В связи с этим мы провели комплекс исследований по влиянию галогенидов на вязкость простейших силикатных расплавов.

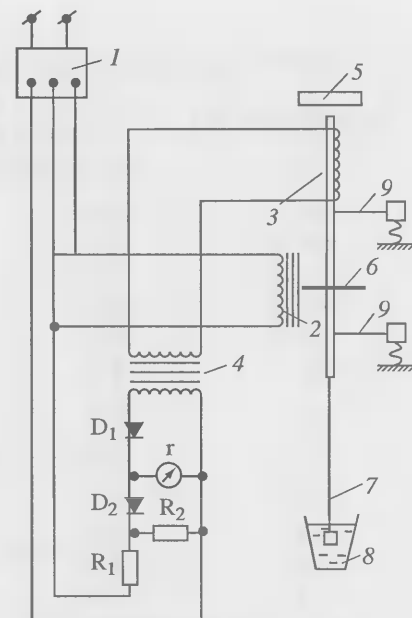
Вязкость измеряли с помощью вибрационного вискозиметра конструкции Штенгельмейера [Штенгельмейер, 1968]. Этот метод позволяет с достаточной точностью измерять вязкость расплавов в пределах от 0.005 до 10 Па/с. Для повышения чувствительности вискозиметра был применен компенсационный метод регистрации сигнала (рис. 13.4). Сигнал от датчика 3 усиливался трансформатором 4 и подавался в измерительный блок, где ток сигнала выпрямлялся диодами D_1 и D_2 . Диоды подбирали таким образом, чтобы их температурные характеристики были близки. Компенсация осуществлялась потенциометром постоянного тока класса 0.1, а уравнивание схемы контролировали с помощью гальванометра типа М-195/1, шунтированного сопротивлением $R \sim 400$ Ом.

Внесенные усовершенствования позволили повысить чувствительность метода до $5 \cdot 10^{-4}$ Па/с при верхнем пределе измеряемой величины ~ 8 Па/с. Калибровку вискозиметра осуществляли по растворам глюкозы в тяжелых жидкостях типа М-45, имеющим плотность, близкую к плотности силикатно-галогенидных расплавов. Вязкость эталонных жидкостей определяли с помощью вискозиметров ВПЖ-1 и ВПЖ-2. Исходные составы готовили на основе метасиликатов квалификации "ч" и галогенидов квалификации "чда" и "хч". Температуру в процессе опытов поддерживали с точностью ± 5 К. Время стабилизации температуры перед измерением было равно 20 мин. Ошибка измерения вязкости с учетом погрешностей калибровки, определения плотности и колебаний температуры составляла $\pm 8\%$ от измеряемой величины.

Нами установлены вязкости силикатно-галогенидных расплавов в частных сечениях систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-$

Рис. 13.4. Принципиальная схема вибрационного вискозиметра

1 – генератор низкой частоты; 2 – катушка возбуждения вискозиметра; 3 – датчик вискозиметра; 4 – трансформатор; 5 – постоянный магнит; 6 – якорь; 7 – шпindel; 8 – тигель с расплавом; 9 – пружина; D_1 и D_2 – диоды; R_1 – подбираемые сопротивления; R_2 – шунт гальванометра



– NaCl и $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{LiF}^*$. Результаты измерений представлены в табл. 13.2, 13.3 и на рис. 13.5. В табл. 13.2 приведены также сведения о вязкости расплавов $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}$.

При анализе представленных данных прослеживаются следующие общие закономерности: 1) снижение вязкости силикатного расплава при растворении в нем галогенида происходит тем сильнее, чем выше вязкость исходного силикатного расплава; с повышением температуры влияние галогенидов на вязкость силикатных расплавов ослабевает; 2) при одном и том же исходном составе силикатного расплава хлориды и фториды оказывают одинаковое влияние на его вязкость.

Температурная зависимость вязкости для каждого состава силикатно-галогенидного расплава описывается классическим уравнением

$$\eta = A_0 \exp \frac{E_\eta}{RT}, \quad (13.4)$$

где E_η – энергия активации вязкого течения.

Зависимости энергии активации от состава расплавов (рис. 13.6, 13.7) в общем случае имеют два горизонтальных участка и соответственно два участка, где режим вязкого течения имеет переходный характер. Природу этого явления мы обсудим ниже. Отметим только, что в отличие от вязкости изменение

* Измерения вязкости LiF и расплавов с $[\text{LiF}] \geq 90$ мол.% выполнены методом крутильных колебаний сотрудником кафедры металлургии стали Уральского политехнического института Г.В. Бурлакой.

Таблица 13.2

Вязкость расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ и $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ (Па/с)

NaF, мол.% (анализ)	$N_{\text{пол}}$	$\eta_{1373 \text{ К}}$	$\eta_{1473 \text{ К}}$
(0.5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$)–NaF			
2.56	0.95	51.3	30.2
5.26	0.93	49.0	29.2
11.1	0.81	21.4	11.8
17.7	0.72	13.5	7.9
25.0	0.62	5.4	4.0
33.3	0.52	2.7	2.0
42.8	0.26	1.9	1.6
75.0	0.15	0.4	0.3
0.6 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$ –NaF			
10.0	0.91	3.2	2.3
20.0	0.81	2.6	1.7
30.0	0.70	1.5	1.2
45.7	0.61	0.7	0.6
0.5 $\text{CaO} \cdot 0.5\text{SiO}_2$ –CaF ($T = 1723 \text{ К}$ [Шелудяков, 1980])			
0	1.0		40.0
10.0	0.75		30.0
20.0	0.54		20.0
25.0	0.50		17.5
30.0	0.44		15.0
40.0	0.34		10.0
60.0	0.18		6.0

энергии активации имеет обратную зависимость: чем выше степень полимеризации силикатного расплава и его вязкость, тем меньше снижение энергии активации и тем больше ее величина на первом горизонтальном участке.

Резкое снижение вязкости силикатных расплавов при растворении в них галогенидов – один из основных, если не единственный аргумент в пользу гипотезы Дитцеля–Бюргера, согласно которой растворение фтора сопровождается разрывом мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с образованием связей $\text{Si}-\text{F}$. Большинство исследователей и практически все, кто имеет дело с технологическим применением фтора в расплавах и стеклах, придерживаются этой гипотезы. Между тем экспериментальные данные, (см. табл. 13.3) явно ей противоречат. Гипотеза была высказана только по отношению к фтору, и при доказательстве выдвигалось положение о равенстве ионных радиусов F^- и O^{2-} .

Таблица 13.3

Вязкость расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ (Па/с)

NaCl, мол.% (анализ)	$N_{\text{пол}}$	$\eta_{1373 \text{ К}}$	$\eta_{1473 \text{ К}}$
0.5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$ –NaCl			
2.08	0.93	52.5	31.6
4.52	0.85	33.9	20.9
7.78	0.76	21.4	13.5
9.29	0.72	16.4	10.4
10.9	0.68	17.0	8.9
15.2	0.59	9.8	6.1
16.0	0.58	9.8	6.1
17.9	0.56	10.0	5.8
30.8	0.37	3.0	2.1
37.0	0.31	2.6	1.9
61.7	0.14	1.4	1.0
0.6 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$ –NaCl			
5.5	0.84	5.8	3.4
15.3	0.63	4.7	2.0
25.0	0.48	2.8	–
34.2	0.37	2.6	1.1
43.7	0.28	1.4	0.6
62.8	0.15	0.8	
		4.4	

Для хлора это положение не действительно. Тем не менее NaCl снижает вязкость силикатных расплавов, так же как и NaF. Вместе с тем разрыв связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ означает деполимеризацию силикатного расплава, и наряду со снижением вязкости это должно приводить к резкому уменьшению энергии активации вязкого течения. В действительности мы видим, что максимальное снижение энергии активации наблюдается у предельно деполимеризованных расплавов. Наиболее наглядный тому пример – разрез $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{LiF}$ (см. рис. 13.6, 13.7): уменьшение вязкости на три порядка происходит при постоянной и очень высокой энергии активации, равной 140 кДж/моль. В результате возникает парадоксальная ситуация: при очень близких значениях вязкости расплавов $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MX}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ или F^-) энергии активации для силикатных анионов разных размеров различаются на порядок.

Иная картина получается, если рассматривать силикатно-галогенидный расплав как раствор силикатного "полимера" в "низкомолекулярном" ионизированном растворителе,

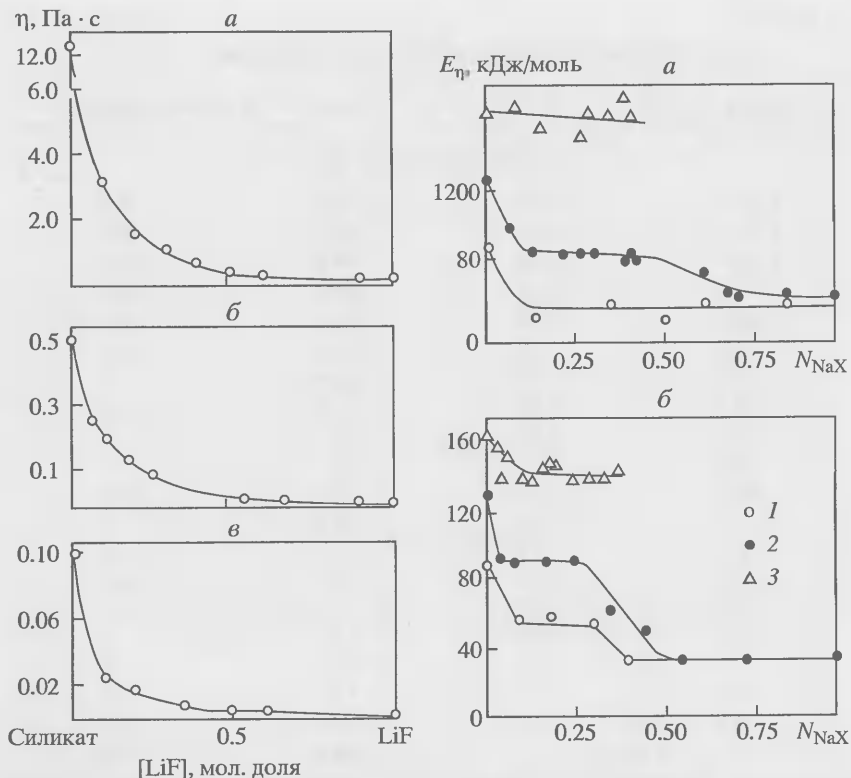


Рис. 13.5. Зависимость вязкости расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{LiF}$ от состава
а – $0.33\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.67\text{SiO}_2$; б – $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$; в – $0.6\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$

Рис. 13.6. Зависимость энергии активации вязкости силикатно-галогенидного расплава от содержания галогенида
а – $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$; б – $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$; 1 – $0.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$; 2 – $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$; 3 – $0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.67\text{SiO}_2$

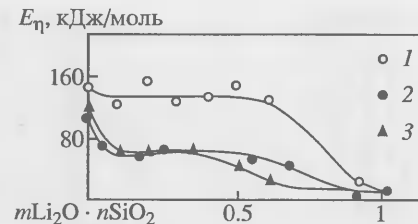
в качестве которого выступает галогенид. Под словом "низкомолекулярный" мы понимаем отсутствие ассоциации ионов в расплавах МХ. Для описания вязкости такого раствора можно использовать уравнение реологии полимеров [Виноградов, Малкин, 1977], связывающее вязкость с мольной долей полимера:

$$\eta = BN_{\text{пол}}^\gamma M_{\text{пол}}^\beta, \quad (13.5)$$

где B , γ и β – константы, зависящие от температуры, $N_{\text{пол}}$ и $M_{\text{пол}}$ – мольная доля и молекулярная масса полимерных комплексов. В отсутствие взаимодействия галогенида с силикатными аниона-

Рис. 13.7. Зависимость энергии активации вязкости расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{LiF}$

1 – $0.33\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.67\text{SiO}_2$,
2 – $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$, 3 – $0.6\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$



ми $M_{\text{пол}}$ для данного состава силикатного расплава является постоянной величиной и уравнение (13.5) упрощается

$$\eta = CN_{\text{пол}}^\gamma, \quad (13.6)$$

где $C = BM_{\text{пол}}^\beta$, а $N_{\text{пол}} = n_{\text{SiO}_2} / \bar{X}_n$.

Графики зависимости (13.6) для расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{LiF}$ и $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ приведены на рис. 13.8–13.10. Линейный характер этих зависимостей подтверждает подчинение экспериментальных данных уравнению (13.5). Зависимости, как правило, имеют два линейных участка. Один из них соответствует интервалу составов, на котором происходит уменьшение энергии активации от величины, характерной для чистого силикатного расплава до некоторого промежуточного значения. Второй – распространяется на остальной интервал составов, включая область постоянных значений энергий активации. Положение изломов совпадает с началом горизонтальных участков зависимостей энергии активации от состава.

Природа этих явлений заключается в следующем. При растворении галогенида в силикатном расплаве вокруг катионов возникают смешанные кислородно-галогенидные полиэдры. Это ослабляет связи между силикатными анионами, и как следствие снижаются вязкость и энергия активации. Однако количество галогенида, которое может входить в такие смешанные полиэдры, ограничено. При достижении определенного предела в расплаве возникает микронеоднородная структура, обусловленная образованием микрообластей, сложенных преимущественно галогенидами металла. В результате этого связь между анионами, а следовательно, и энергия активации остаются постоянными, а вязкость расплава из-за появления микрообластей падает. Ширина переходной зоны зависит от состава силиката; с ростом содержания SiO_2 она увеличивается. В расплавах $1.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{NaCl}$ и $\text{CaSiO}_3-\text{CaF}_2$ излом на графике зависимости

$$\ln \eta = \gamma \ln N_{\text{пол}} + \ln C$$

в исследованном интервале составов отсутствует.

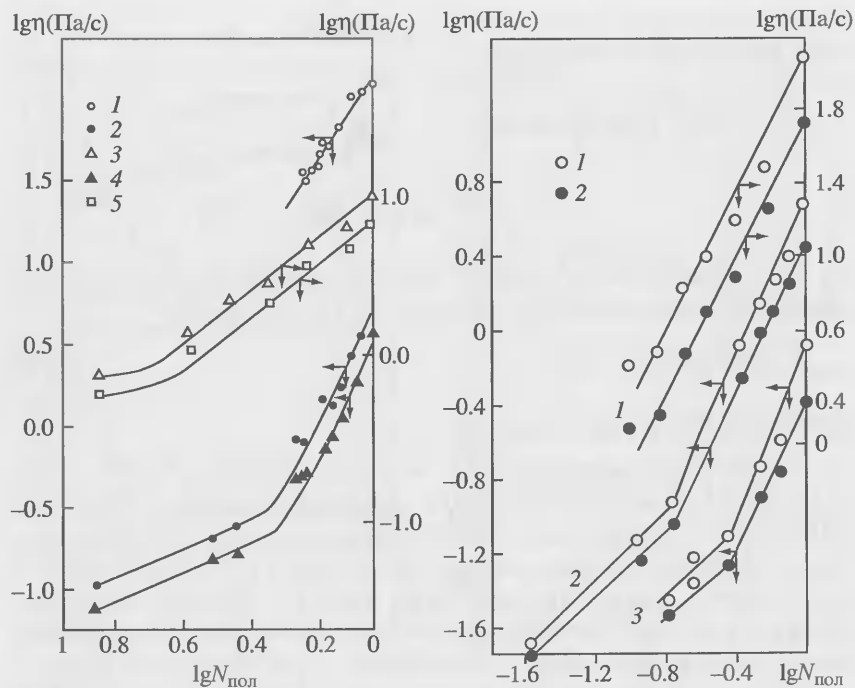


Рис. 13.8. Зависимость вязкости расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ от мольной доли силикатного "полимера"

1 – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; 2, 4 – Na_2SiO_3 ; 3, 5 – $1.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; $T = 1373$ (1–3) и 1473 K (4, 5)

Рис. 13.9. Зависимость вязкости расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{LiF}$ от мольной доли силикатного "полимера"

1 – $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; 2 – Li_2SiO_3 ; 3 – $1.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; $T = 1423$ (1) и 1523 K (2)

При высоких концентрациях галогенида единицами течения становятся структурные элементы галогенидного расплава, и величина энергии активации приближается к энергии активации для чистого галогенида (см. рис. 13.8–13.10).

Комбинируя уравнения (13.4) и (13.5), получим зависимость энергии активации от мольной доли силикатного полимера

$$E_{\eta} = (\ln \eta_0 - \ln A + \gamma \ln N_{\text{пол}})RT, \quad (13.7)$$

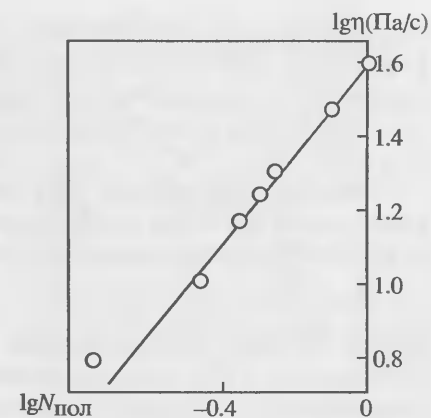
где η_0 – вязкость чистого силикатного расплава. Учитывая, что

$$(\ln \eta_0 - \ln A)RT = E_{\eta}^0,$$

где E_{η}^0 – энергия активации вязкого течения чистого силикатного расплава, окончательно получим

$$E_{\eta} = E_{\eta}^0 + RT \gamma \ln N_{\text{пол}}. \quad (13.8)$$

Рис. 13.10. Зависимость вязкости расплавов $\text{CaSiO}_3-\text{CaF}$ от мольной доли силикатного "полимера" ($T = 1773$ K)



В разрезах с метасиликатами натрия и лития для составов $0.6\text{M}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$ резкое уменьшение энергии активации при растворении первых порций галогенида сопровождается уменьшением предэкспоненциального множителя A в уравнении (13.4) от $10^{-3.5}$ до $10^{-2.1}$. Минимальное значение $\ln A = 3.5$, соответствующее условию, при котором вязкое течение определяется перемещением элементарных частиц (в ионных расплавах это ионы), появляющихся при термической диссоциации [Френкель, 1973]. В связи с этим уменьшение предэкспоненциального множителя возможно, если энергия активации вязкого течения будет функцией температуры, а параметр, определяемый по углу наклона зависимости

$$\ln \eta = f\left(\frac{1}{T}\right),$$

представляет собой энтальпию активации, связанную с энергией активации классическим уравнением термодинамики

$$H_{\eta} = E_{\eta} + TS_{\eta}. \quad (13.9)$$

Такую трактовку температурной зависимости вязкости широко используют в реологии полимеров [Тернфорд, 1965] и валентно-конфигурационной теории вязкого течения силикатных стекол [Немилов, 1978]. В соответствии с этим энтропию активации вязкого течения можно представить как разность между логарифмами теоретического ($A_{\text{т}}$) и экспериментального ($A_{\text{э}}$) значений предэкспоненциальных множителей [Немилов, 1978] в уравнении (13.9)

$$-\frac{S_{\eta}}{R} = \ln A_{\text{т}} - \ln A_{\text{э}}. \quad (13.10)$$

Для вязкого течения силикатно-галогенидных расплавов характерна отрицательная величина S_{η} . Для полимеров и силикатных стекол она во всех случаях положительна [Немилов, 1978]. Это свидетельствует о том, что комплексы в силикатно-галогенидных расплавах после активации более упорядочены,

чем до активации. Кроме того, оказывается, что энергия активации E_η в этих расплавах выше энтальпии активации, определенной из температурной зависимости вязкости (см. уравнение (13.9)). При этом соблюдается условие $S_\eta \rightarrow 0$ и $E_\eta \rightarrow H_\eta$ при $N_{\text{пол}} \rightarrow 0$.

Наряду с уравнением (13.5) для описания концентрационной зависимости вязкости силикатно-галогенидных расплавов можно также использовать уравнение теории свободного объема

$$\ln \eta_c = \ln \eta_n + f_c^{-1} + f_n^{-1}, \quad (13.11)$$

где η_c и η_n — соответственно вязкость раствора и чистого полимера, f_c и f_n — относительный свободный объем раствора и полимера.

Согласно теории Келли–Бики, занятый и свободный объемы при смешении компонентов складываются аддитивно, что хорошо согласуется с результатами измерений плотности силикатно-галогенидных расплавов. Поэтому для расчета относительных объемов можно использовать следующее уравнение [Виноградов, Малкин, 1977]:

$$f_c = f_n N_{\text{пол}} + f_s N_{\text{МХ}}, \quad (13.12)$$

где f_s — относительный свободный объем растворителя, в качестве которого выступает галогенид МХ.

Подставив (13.12) в (13.11), получим

$$\eta_0 = \eta_n \exp \left[\frac{(f_n - f_s) N_{\text{МХ}}}{f_n f_s} \right]. \quad (13.13)$$

Относительный свободный объем можно найти несколькими способами [Фокс и др., 1962]. Мы воспользовались наиболее простым уравнением

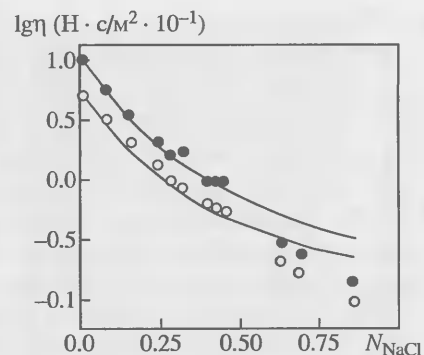
$$f = \frac{\bar{V} - \bar{V}_0}{V},$$

где $\bar{V}$ — мольный объем при температуре опыта, $\bar{V}_0$ — мольный объем, экстраполированный к $T = 0$ К.

Зависимость вязкости расплавов $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaCl}$, рассчитанная по уравнению (13.13), приведена на рис. 13.11. Относительный свободный объем расплава Na_2SiO_3 рассчитан по данным, приведенным в работе [Мазурин и др., 1973]. Для температур 1373 и 1473 К он составил 0.156 и 0.167. Для NaCl соответствующие величины, рассчитанные с использованием данных, приведенных в издании [Справочник, 1971], равны 0.378 и 0.406.

Полученные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 13.11). Следует иметь в виду, что

Рис. 13.11. Зависимость вязкости расплавов $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaCl}$, рассчитанная по уравнению (13.13)



уравнение (13.11) применимо к растворам полимеров только в случае высоких концентраций полимера и значительное расхождение экспериментальных и теоретических значений в области $N_{\text{NaCl}} > 0.5$ вполне закономерно. Заметим, что

уравнение (13.11) не является альтернативным по отношению к уравнению (13.5) и лишь отражает иной подход к описанию концентрационной зависимости вязкости силикатно-галогенидных расплавов. Важно, что оба уравнения описывают вязкость растворов, в которых компоненты практически не взаимодействуют друг с другом.

13.3. Электропроводность расплавов $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2\text{--NaF}$ и $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2\text{--NaCl}$

Электропроводность силикатных расплавов достаточно хорошо изучена экспериментально. В настоящее время известны данные для многих бинарных и более сложных систем [Мазурин и др. 1973]. Гораздо менее изучена электропроводность силикатно-солевых расплавов, информация о которой необходима не только для решения практических задач, но и для исследований структуры и взаимодействия силикатного и солевого компонентов. Нами проведено исследование электропроводности расплавов $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2\text{--NaF}$ и $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2\text{--NaCl}$ [Зюзева и др. 1980].

Измерения электропроводности проводили методом моста переменного тока с применением трехэлектродной платиновой ячейки, состоящей из двух центральных электродов диаметром 1 мм, и внешнего кольцевого электрода. Все электроды были жестко закреплены в держателе и погружались в расплав, находящийся в платиновом тигле. Такая конструкция ячейки более надежно обеспечивала постоянство рабочей поверхности электродов в случае частичного "выползания" расплава из тигля. Электропроводность измеряли на частотах 6, 7, 8, 9 и 10 кГц с последующей экстраполяцией на "бесконечную" частоту [Лопатин, 1975]. Это позволяло в значительной мере избежать

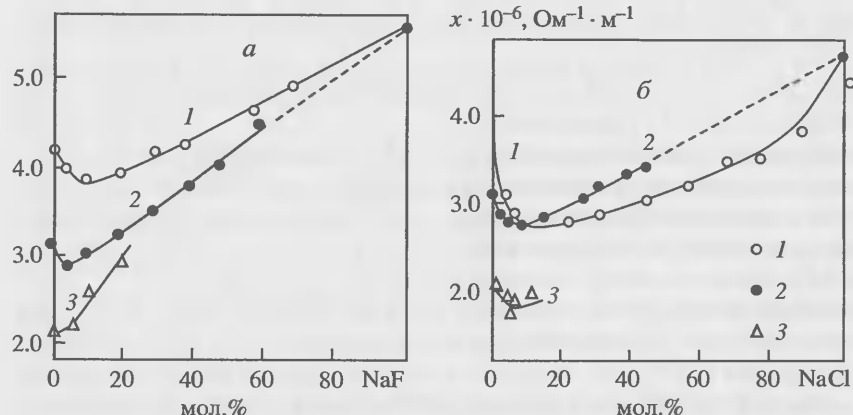
$\kappa \cdot 10^{-6}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$


Рис. 13.12. Зависимость удельной электропроводности силикатно-галогенидных расплавов от состава

a – $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$; *б* – $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$; 1 – $0.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$; 2 – $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$; 3 – $0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2$ ($T = 1473 \text{ K}$)

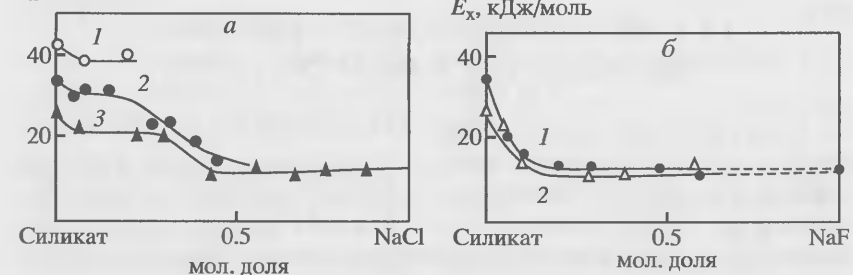
 $E_a, \text{ кДж/моль}$


Рис. 13.13. Зависимость энергии активации электропроводности от состава силикатно-галогенидного расплава силикат–NaCl (*a*) и силикат–NaF (*б*)

1 – $0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{SiO}_2$; 2 – $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$; 3 – $0.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$

ошибок, обусловленных поляризационными явлениями. Погрешность измерений составляла $\pm 8\%$ [Бобылев, Анфилов, 1979]. Исходные составы готовили на основе метасиликата натрия квалификации "чда" с добавками Na_2CO_3 квалификации "хч" и SiO_2 . Изотермы удельной электропроводности для ряда разрезов систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ приведены на рис. 13.12, а на рис. 13.13 – зависимости энергии активации электропроводности от состава расплава. В отличие от монотонного характера изменения удельной электропроводности бинарных силикатных расплавов на изотермах электропроводности силикатно-галогенидных расплавов в области составов, богатых

силикатным компонентом, имеются минимумы. Несмотря на то что удельная электропроводность расплавов NaCl и NaF выше, чем силикатных расплавов, добавление первых порций солевого компонента приводит к ее резкому снижению. Характерно, что снижение электропроводности тем существеннее, чем больше содержание Na_2O в составе силиката. Одновременное падение электропроводности и энергии активации однозначно свидетельствует о том, что при добавлении к силикатному расплаву первых порций (5–10 мол.%) галогенида натрия происходит уменьшение числа носителей заряда в единице объема расплава.

В расплаве $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ концентрация катионов Na^+ при добавлении NaCl падает в связи с увеличением удельного объема расплава. В расплавах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ удельный объем с ростом содержания NaF возрастает значительно меньше, чем в случае с NaCl. Кроме того, в качестве носителей заряда в исследованных расплавах могут выступать анионы Cl^- и F^- , а следовательно, несмотря на изменение удельного объема, формальное число носителей тока при замене силиката на NaCl или NaF должно возрастать. Рассмотрим возможные причины уменьшения реального числа носителей заряда в силикатно-солевых расплавах. Добавление к силикатному расплаву NaCl приводит к снижению концентрации катионов Na^+ . Однако этого недостаточно для того, чтобы обеспечить наблюдаемое уменьшение электропроводности. При содержании NaCl порядка 1 мол.% электропроводность расплава $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$ падает на $\sim 13\%$, а в расплаве $0.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$ – на 25–30%. Такое снижение электропроводности может быть обеспечено только при условии, что весь хлорид натрия исключен из процесса переноса тока. Для расплава $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$ с 10 мол.% NaCl это приведет к суммарному уменьшению (с учетом изменения удельного объема) концентрации катионов натрия на $\sim 15\%$, что согласуется с падением удельной электропроводности на $\sim 13\%$. Для расплавов $0.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{SiO}_2$ уменьшение концентрации Na^+ составляет $\sim 20\%$. Это меньше, чем требуется для снижения электропроводности на 25–30%, но, учитывая приближенный характер расчетов и ошибки эксперимента, согласие можно считать удовлетворительным.

Существует несколько причин уменьшения числа носителей заряда в исследованных расплавах: 1) образование устойчивых микронеоднородностей; 2) снижение степени диссоциации силикатных полимерных комплексов вследствие относительного увеличения концентрации катионов натрия при добавлении к силикату галогенида натрия; 3) повышение степени комплексобразования ионов по сравнению с чистым галогенидом.

Устойчивость микрообластей может определяться энергией межфазного взаимодействия, препятствующей полному диспергированию солевого компонента в силикатном расплаве. При этом размеры микрообластей могут быть меньше предела, при котором стекла приобретают оптическую неоднородность. На рис. 13.14 приведены электронные микрофотографии стекол, закаленных от 1473 К. Стекла с 5 мол.% NaCl в пределах разрешающей способности микроскопа являются неоднородными, а при больших концентрациях распадаются на две фазы, причем фаза, обогащенная хлоридом натрия, наблюдается в виде глобул. Эти результаты согласуются с характером фазовых диаграмм системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$.

С положением о микронеоднородности силикатно-хлоридных расплавов согласуется и характер зависимости энергии активации электропроводности от состава. Величина E_a в этих расплавах резко снижается при добавлении первых 5 мол.% NaCl, а затем в интервале 5–35 мол.% сохраняет постоянное значение. Таким образом, в богатых силикатом расплавах после растворения первых 5 мол.% NaCl состав матрицы остается практически постоянным и определяет значение энергии активации электропроводности. При дальнейшем добавлении NaCl (>35 мол.%) вновь происходит резкое падение энергии активации до уровня, соответствующего энергии активации чистого хлорида натрия. Вероятно, это падение происходит после того, как микронеоднородности, обогащенные NaCl, образуют в расплаве связанную область, которая и определяет значение энергии активации электропроводности.

Минимумы на кривых электропроводности силикатно-фторидных расплавов имеют иную природу. Эти расплавы менее склонны к расслаиванию и по крайней мере в интервале 0–20 мол.%, по данным метода электронной микроскопии, неоднородного строения не имеют.

Есть основание полагать, что снижение электропроводности расплавов с NaF обусловлено образованием устойчивых комплексов Na_2F^+ [Антипин, 1956] и связанным с этим уменьшением числа носителей заряда. Более подробно данный вопрос будет рассмотрен в следующей главе.

Расчеты, аналогичные тем, которые проведены для расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$, показали что снижение электропроводности при добавлении к силикатному расплаву фторида натрия (0–10 мол.%) согласуется с предположением о переносе заряда в них только катионами Na^+ , входящими в состав силикатного компонента. Меньшую по сравнению с расплавами $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ глубину минимумов можно объяснить тем, что удельный объем

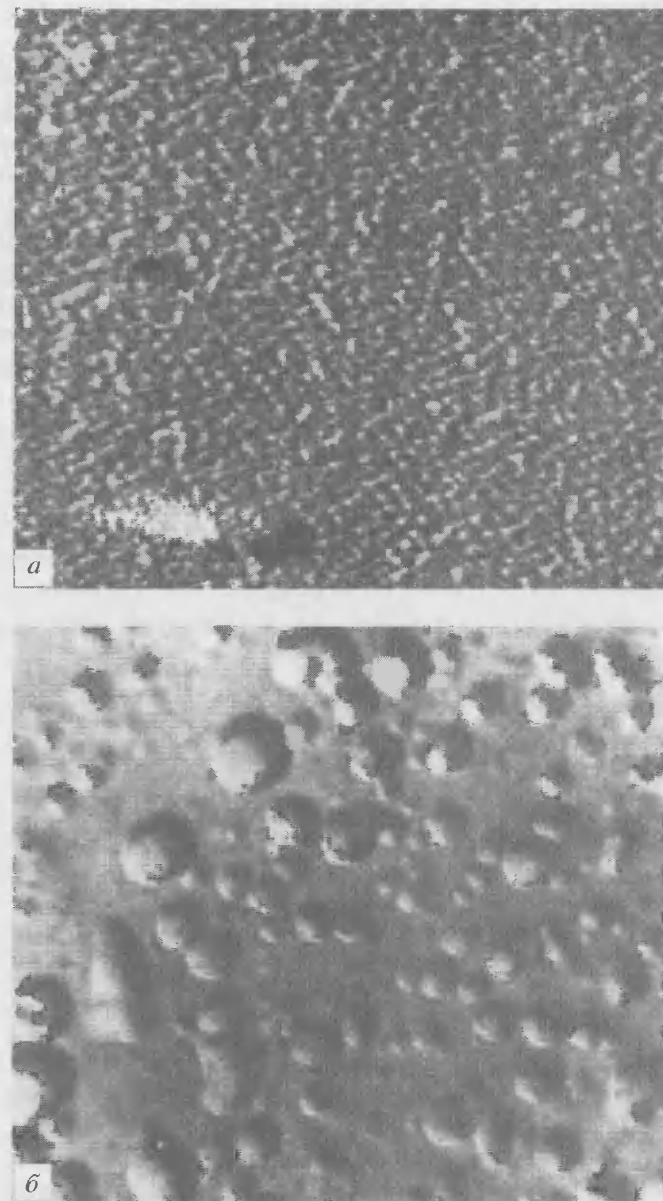


Рис. 13.14. Микрофотографии стекол $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ (увел. 100 000)
а – 5 мол.% NaCl; б – 10 мол.% NaCl

расплавов при добавлении к силикатному компоненту NaF возрастает не так сильно, как в случае с NaCl.

Энергия активации проводимости фторидно-силикатных расплавов с увеличением содержания NaF постепенно падает, приближаясь к величине, равной энергии активации проводимости чистого фторида натрия. Это согласуется с особенностями строения силикатно-фторидных расплавов. Вследствие равномерного распределения NaF в объеме расплава энергия разрыхления падает непрерывно, а не ступенчато, как в расплавах с хлоридом натрия. В то же время по мере увеличения содержания в расплаве NaF механизм проводимости по позициям "силикатных" катионов натрия, вероятно, также постепенно меняется на фторидный, обладающий меньшей энергией активации.

Глава 14

СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

14.1. Исследования комплексообразования и взаимодействия в солевых расплавах криоскопическим методом

Для того чтобы судить о характере взаимодействия компонентов в силикатно-галогенидных расплавах, а также о полноте диссоциации силикатов в солевых растворах, необходима информация о наличии или отсутствии комплексообразования в солевом расплаве и влиянии на него изменения анионного или катионного состава. Успешно исследовать комплексообразование в расплавах позволяет метод криоскопии. Он основан на том, что для разбавленных растворов разность температур затвердевания раствора и растворителя пропорциональна концентрации растворенного вещества

$$\Delta T = \theta_p m, \quad (14.1)$$

где θ_p – криоскопическая (экспериментальная) постоянная растворителя, не зависящая от природы растворенного вещества, m – моляльность раствора. Рассчитать криоскопическую постоянную можно по уравнению

$$\theta_p = \frac{RT_0^2 M_0}{\Delta H_{пл} \cdot 1000}, \quad (14.2)$$

где T_0 и $\Delta H_{пл}$ – температура и теплота плавления растворителя, M_0 – молекулярная масса растворителя.

Подробный обзор криоскопических исследований солевых расплавов дан в монографиях [Беляев и др. 1957; Волков и др., 1977]. Авторы большинства исследований в качестве растворителя использовали нитраты щелочных металлов.

Одним из основных требований, предъявляемых к методике криоскопических измерений, является возможность работы с очень разбавленными растворами, так как молярное понижение температуры затвердевания ($\Delta T/m$) определяется путем экстраполяции серии измерений на нулевую концентрацию растворенного вещества. Поэтому мы создали установку, позволяющую

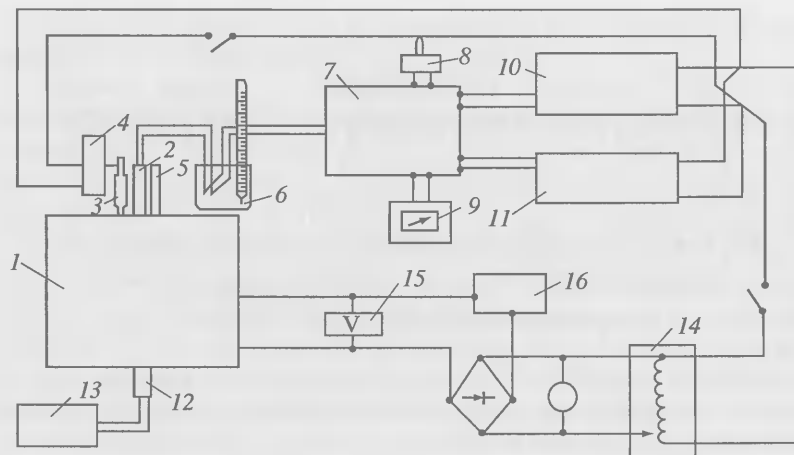


Рис. 14.1. Схема установки для криоскопических измерений

1 – печь; 2 – рабочая термопара; 3 – мешалка; 4 – электродвигатель; 5 – затравка; 6 – сосуд Дьюара; 7 – потенциометр; 8 – нормальный элемент Х-480; 9 – блок автокомпенсации типа 6ПВ.367.294; 10 – стабилизатор напряжения ПЗ6-1; 11 – усилитель 6ПВ.367.436; 12 – вспомогательная термопара; 13 – милливольтмер; 14 – авто-трансформатор; 15 – цифровой вольтметр типа ВЭ-16; 16 – регулятор напряжения

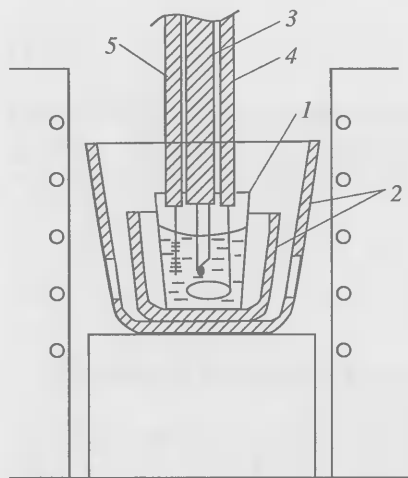


Рис. 14.2. Схема ячейки для криоскопических измерений

1 – тигель с расплавом; 2 – корундовые экраны; 3 – термопара; 4 – мешалка; 5 – затравка

работать с растворами в диапазоне моляльностей 0.01–0.3 и выше при температурах до 1373 К. Схема установки представлена на рис. 14.1, а устройство ячейки – на рис. 14.2.

Измерения проводили в печи сопротивления, в которой нагревателем служила нихромовая спираль, намотанная та-

ким образом, чтобы градиент температуры в зоне расположения тигля с шихтой был минимальным. Для уменьшения градиента между тиглем и нагревателем помещали корундовые экраны с окнами. Это позволило добиться в зоне высотой 40 мм градиента температуры в 0.15 град/см. Для дополнительного снижения градиента температуры использовали платиновую мешалку. Температуру расплава измеряли с помощью платина-

платинародиевой термопары и потенциометра постоянного тока типа Р-363 (класс точности 0.001). Для приведения термопары в рабочее состояние ее отжигали при 1373 К в течение нескольких часов. Холодные концы термопары помещали в сосуд Дьюара со льдом, температуру в котором с точностью 0.1 К контролировали термометром. Термопару градуировали по температурам плавления NaCl, KCl и Na₂SO₄ марки "осч". Печь работала на постоянном токе (для исключения помех на термопаре). Напряжение на нагревателе контролировали с помощью цифрового вольтметра с точностью 0.1 В и поддерживали во время кристаллизации в пределах ± 0.3 В. Благодаря этому в каждом опыте поддерживали постоянный режим охлаждения со скоростью 1 К/мин. Шихту помещали в платиновый тигель объемом 10 см³.

Опыты проводили следующим образом. Растворитель после расплавления перегревали на 10–15 К, затем охлаждали с постоянной скоростью при непрерывно работающей мешалке, при этом объем расплава охлаждался равномерно. По достижении переохлаждения на 0.2–0.3 К ниже ожидаемой температуры кристаллизации вводили затравку. После небольшого охлаждения начиналась кристаллизация, и температура расплава поднималась до максимума и затем вновь постепенно снижалась. Температурой кристаллизации расплава считали температуру в точке максимума. Введение затравки было вызвано тем, что в ряде случаев переохлаждение расплава, особенно при работе с KCl, достигало больших значений (до 4 К).

Определив температуру кристаллизации растворителя, в расплав вводили растворимое вещество с помощью платиновой трубочки. Введение добавки таким образом обусловлено тем, что при охлаждении печи до комнатной температуры и повторном разогреве имел место заметный разброс величин э.д.с. термопары, превышающий погрешность измерений. Погрешность измерения понижения температуры затвердевания при $\Delta T = 0.5$ К оценивается в $\pm 8\%$.

Результаты криоскопических исследований систем NaCl–Na₂SO₄, Na₂SO₄–NaCl и KCl–K₂SO₄ (табл. 14.1) позволяют судить о надежности проведенных измерений. Для этих пар солей отношение экспериментального и теоретического молярных понижений температуры затвердевания растворителя ($n = \theta_3/\theta_p$) должно быть равно 1. Полученные значения колеблются от 1 до 1.1, что свидетельствует о достаточно высокой точности измерений и отсутствии систематических погрешностей.

При анализе зависимостей снижения температуры затвердевания от моляльности раствора удобно воспользоваться уравне-

Таблица 14.1

Результаты криоскопических измерений в солевых расплавах (данные авторов)

Растворитель	Соль	θ_p	θ_a	$n = \theta_a/\theta_p$	n_T
NaCl	Na ₂ SO ₄	19.5	20.2	1.04	1
NaCl	K ₂ SO ₄	19.5	61–57.1	2.9–3.1	3
NaCl	PbO	19.5	41	2.1	2
NaBr	PbO	34.1	69	2.02	2
NaBr	PbCl ₂	34.1	32	0.94	3
KCl	K ₂ SO ₄	26.9	30	1.1	1
Li ₂ SO ₄	NaCl	124.7	262	2.1	2
Li ₂ SO ₄	NaF	124.7	167	1.34	2
Na ₂ SO ₄	NaF	66.7	69	1.03	1
Na ₂ SO ₄	NaCl	66.7	67	1.0	1
K ₂ SO ₄	NaF	69.4	107.5	1.55	2
K ₂ SO ₄	NaCl	69.4	114	1.65	2

нием [Жуховицкий, Шварцман, 1968]

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 M_0}{\Delta H_{\text{пл}} \cdot 1000} \left(m + \frac{1}{2} \frac{M_0}{1000} m^2 + \dots \right), \quad (14.3)$$

которому должны подчиняться эти зависимости в случае идеальных растворов. При $m \leq 0.5$ влияние второго вириального коэффициента $5M_0 \cdot 10^{-4}$ становится незначительным ($\leq 1.5\%$). Следовательно, при этом условии ΔT становится линейной функцией моляльности. В большинстве случаев нами получены зависимости, свидетельствующие об идеальном поведении растворов в области исследованных концентраций.

При отклонении от идеальности роль второго вириального коэффициента может возрасти. Тогда уравнение (14.3) примет вид

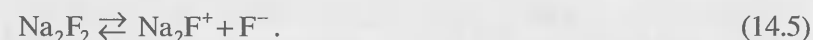
$$\Delta T = \frac{RT_0^2 M_0}{\Delta H_{\text{пл}} \cdot 1000} (m + Bm^2 + \dots), \quad (14.4)$$

где B так же, как активность, характеризует отклонение раствора от идеального. В общем случае этот коэффициент может быть как положительным, так и отрицательным. В расплавах NaCl–PbO и NaBr–PbO имеет место нелинейная зависимость ΔT от концентрации. Характер этих зависимостей отвечает случаю, когда B принимает отрицательное значение. Одной из причин этого является тенденция молекул (в нашем случае ионов) растворенного вещества к обособлению в отдельные группировки [Тернфорд, 1965].

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие заключения. В отличие от более ранних исследований [Волков и др. 1977] нами установлено, что K₂SO₄, растворяясь в хлориде натрия, полностью диссоциирует на ионы, на что указывает совпадающее с теоретическим значение $n \approx 3$.

В расплавах NaCl–PbO и NaBr–PbO отношение экспериментальной криоскопической постоянной к теоретической составляет ~ 2 . Это свидетельствует о полной диссоциации оксида свинца. Однако в расплавах NaBr–PbCl₂ значение n равно 1, в то время как теоретически $n = 3$. Данный результат можно объяснить только предположив, что катионы свинца образуют комплексы с анионами хлора и, по-видимому, брома, причем все анионы хлора находятся в составе комплексных ионов.

Большой интерес представляет поведение в расплавах фторида натрия. В отличие от других галогенидов щелочных металлов фторид натрия обладает меньшей эквивалентной электропроводностью и значительно большей вязкостью [Справочник, 1971]. В связи с этим можно предположить, что фторид натрия димеризован и диссоциирует по схеме



В отличие от большинства солевых расплавов здесь в качестве комплексобразователя выступают анионы фтора.

Величина криоскопической постоянной в системе PbF₂–NaF оказалась в два раза ниже расчетного значения [Антипин, 1956], что подтверждает схему (14.5). Проведенные нами криоскопические исследования расплавов Na₂SO₄–NaF показали, что экспериментальная криоскопическая постоянная совпадает с теоретической. Значит во фториде натрия действительно образуются комплексы на основе аниона фтора, так как в противном случае экспериментальное значение криоскопической постоянной было бы ниже теоретического.

Криоскопические измерения в расплавах Li₂SO₄–NaF и K₂SO₄–NaF также показали, что растворенный компонент содержит комплексы. По величине n (см. табл. 14.1) можно судить о степени комплексобразования катионов натрия. Расчеты показали, что она составляет 0.65 и 0.45 при растворении NaF соответственно в Li₂SO₄ и K₂SO₄. Различия в степени комплексобразования, вероятно, связаны с конкурирующим действием катионов растворителя на равновесие (14.5). Следует ожидать, что катионы лития не склонны к образованию комплексов на основе фтор-иона, в то время как катионы калия, подобно

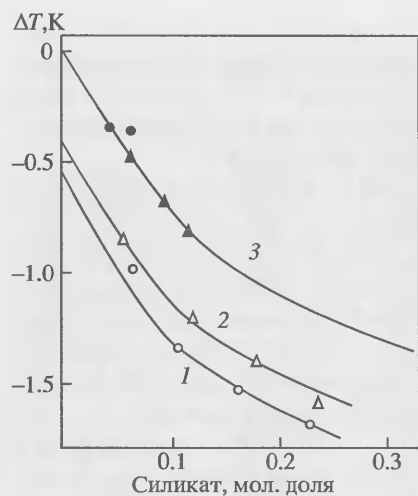


Рис. 14.3. Зависимость понижения температуры кристаллизации растворителя от концентрации растворенного силиката

Растворитель: 1 – NaCl, 2 – раствор Na_2SO_4 в NaCl ($m = 0.025$), 3 – раствор NaF в NaCl ($m = 0.027$)

натрию, должны вступать с анионом фтора в реакцию комплексообразования, что и приводит к увеличению доли несвязанных катионов натрия. Факт комплексообразования фторида натрия имеет достаточное экспериментальное обоснование, однако схему диссоциации (14.5) нельзя считать единственно возможной. Все изложенные выше факты также можно объяснить, если считать, что образуются тетраэдрические комплексы



В этом случае следует лишь предположить, что равновесие не сдвинуто целиком в ту или иную сторону, а устанавливается на каком-то промежуточном этапе. Кроме того, более поздние измерения электропроводности NaF показали, что его эквивалентная электропроводность действительно ниже, чем у всех остальных фторидов щелочных металлов, однако далеко не в два раза [Справочник, 1971]. Поэтому положение о димеризации фторида натрия экспериментально не достаточно обоснованно.

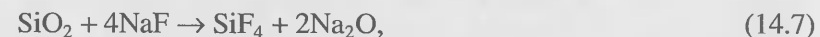
Криоскопические исследования силикатно-галогенидных расплавов позволяют получить определенную информацию о взаимодействии компонентов. Проведенные нами измерения показали, что степень полимеризации силикатов натрия и калия в пределах ошибки эксперимента не зависит от природы растворителя, хотя в качестве таковых выступали соли, существенно различающиеся по строению [Бобылев и др., 1985а]. Это является косвенным доказательством отсутствия деполимеризации силикатов щелочных металлов при растворении их в хлоридах и сульфатах.

Кроме того, мы провели исследования в более сложных расплавах, в которых метасиликат натрия растворяли в хлориде

или сульфате натрия, предварительно добавив в них другой солевой компонент. Полученные зависимости понижения температуры затвердевания растворителя от молярности силиката приведены на рис. 14.3. Сравнение их с аналогичной зависимостью для системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ показало, что введение второго солевого компонента приводит лишь к смещению кривых на величину ΔT_0 . Смещение вызвано понижением температуры затвердевания хлорида натрия вследствие присутствия в расплаве анионов SO_4^{4-} или F^- . Аналогичным образом ведут себя расплавы $(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl})-\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Полученные значения степени полимеризации метасиликата натрия во всех случаях в пределах погрешности измерений одинаковы.

14.2. Результаты изучения строения силикатно-галогенидных расплавов прямыми методами

Прямую информацию о строении силикатно-галогенидных расплавов получают с помощью методов колебательной спектроскопии. Дифракционными методами силикатно-галогенидные расплавы не изучали. При анализе результатов исследования фторидно-силикатных стекол методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрах стекол, содержащих фториды натрия и кальция, выявлены изменения, характерные для деполимеризации расплава, однако никаких признаков появления связей $\text{Si}-\text{F}$ в них обнаружить не удалось [Когарко, Кригман, 1981]. Нами установлено, что аналогичные изменения наблюдаются и в спектрах КР. Они обусловлены испарением фтора в виде SiF_4 и обогащением расплава оксидом металла в результате реакции



которая протекает в условиях варки стекол в открытых тиглях.

В последние годы вследствие развития лазерной техники стало возможным получение более информативных высококачественных спектров КР. Впервые полоса, характеризующая колебания связей в SiF_4 с частотой 935 см^{-1} , была обнаружена в спектре аморфного кремнезема [Dumas et al. 1982]. Майсен и Вирго [Mysen, Virgo, 1985a, b] получили спектры КР стекол, сваренных из смесей $(\text{SiO}_2 + \text{NaF})$ и $(\text{SiO}_2 + \text{AlF}_3)$ в закрытых платиновых тиглях при 1673 K , в которых также обнаружили полосу с максимумом 935 см^{-1} , интенсивность которой увели-

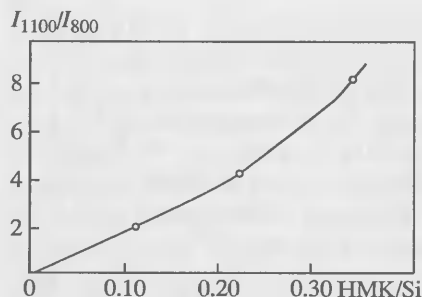
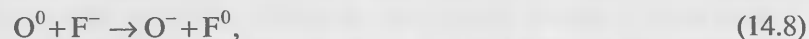


Рис. 14.4. Зависимость отношения интенсивностей полос 1100 и 800 см^{-1} от среднего числа немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния в стеклах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (расчет по данным работы [Matson et al., 1983])

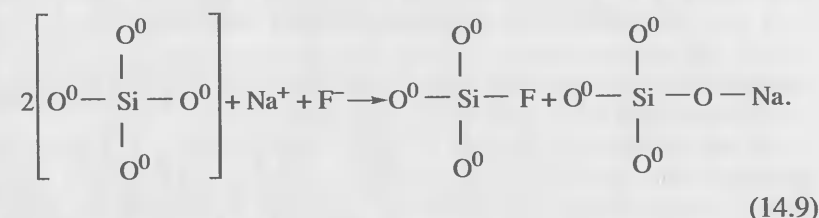
чивалась с повышением содержания фтора в стекле. На основании расчетов, выполненных Ямамото с соавт. [Yamamoto et al, 1983], Майсен и Вирго предположили, что эта полоса обусловлена колебаниями связи Si-F в тетраэдре SiO_3F , в котором все три атома кислорода являются мостиковыми. Они считают, что эти тетраэдры собраны в электронейтральные группировки, в которых минимальное число тетраэдров равно двум ($\text{Si}_4\text{O}_7\text{F}_2$). Концентрация этих комплексов была рассчитана из зависимости отношения площадей максимума с частотой 935 см^{-1} к площади максимума с частотой 800 см^{-1} , интенсивность которого определяется концентрацией мостиковых атомов кислорода. Справедливость этих расчетов вызывает сомнение, поскольку в них отсутствует нормирование полученных концентраций по какому-либо структурному параметру расплава, как это было сделано, например, при расчете концентраций тетраэдров SiO_4 с разным числом мостиковых атомов кислорода [Mysen, Virgo, 1985a, b], где таким параметром служило среднее число немостиковых атомов кислорода, приходящееся на один атом кремния (НМК/Si).

Анализ спектров КР фторсодержащих стекол, приведенных в исследованиях Майсена и Вирго, показал, что их "силикатная" часть аналогична спектрам стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, систематически изученных Мэтсоном с соавт. [Matson et al., 1983]. Характерной особенностью этих спектров является наличие линейной зависимости между отношением интенсивности полосы с максимумом 1100 см^{-1} к интенсивности полосы с максимумом 800 см^{-1} от величины НМК/Si (рис. 14.4). Полоса с максимумом 1100 см^{-1} обусловлена колебаниями связи кремния с немостиковым атомом кислорода в тетраэдрах дисиликатного типа. В спектрах фторидно-силикатных стекол она появляется в результате реакции



где O^0 – мостиковый атом кислорода, F^- – свободный ион фтора, O^- – немостиковый атом кислорода, F^0 – атом фтора в тетраэдре

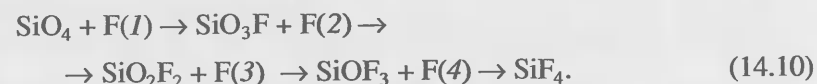
SiO_3F . В структурной форме эту реакцию можно представить так



Полоса, характеризующая колебания связей Si-O в тетраэдрах с двумя немостиковыми атомами кислорода, в спектрах фторидно-силикатных стекол отсутствует. Поэтому степень их деполимеризации также можно оценить по отношению интенсивностей полос 1100 и 800 см^{-1} , и затем по графику, приведенному на рис. 14.4, определить величину НМК/Si. Зная эту величину, нетрудно рассчитать число молей Na_2O , образовавшихся по реакции (14.8), и количество атомов фтора в тетраэдрах SiO_3F . Концентрация фтора в форме SiO_3F и степень деполимеризации расплава, рассчитанные по нашей методике, намного ниже значений, полученных Майсеном и Вирго.

Анализ спектров КР не дает ответа на вопрос о том, в состав каких комплексов входят в расплаве тетраэдры SiO_3F . Однако с учетом независимости частоты и формы максимума, характеризующего колебания связи Si-F от типа катиона, можно предположить, что тетраэдры этого типа объединяются в расплаве в самостоятельные группировки. Такими группировками могут быть либо нейтральные комплексы типа $\text{Si}_4\text{O}_7\text{F}_2$, предложенные в работе [Mysen, Virgo, 1985a], либо, что более вероятно, блоки со структурой SiO_2 , поверхностный слой которых сложен тетраэдрами SiO_3F .

Таким образом, в системе $\text{NaF}-\text{SiO}_2$ возникает парадоксальная ситуация: в опытах в открытых тиглях происходит интенсивное образование SiF_4 , но в объеме расплава связи Si-F отсутствуют. В закрытых ампулах при небольшом избыточном давлении, образуются тетраэдры SiO_3F , но более полное замещение кислорода фтором отсутствует. Объяснить этот парадокс можно, только предположив, что решающую роль в образовании SiF_4 играют поверхностные силы. Реакция образования SiF_4 имеет четыре (1-4) промежуточных этапа



Во всех промежуточных формах тетраэдрическая симметрия распределения электронной плотности вокруг атома кремния нарушена, и их существование возможно только в поверхностном слое расплава, где нарушение такой симметрии компенсируется поверхностными силами. Устойчивость тетраэдров SiO_3F также можно объяснить, если предположить, что они находятся на поверхности блоков со структурой SiO_2 .

Отсутствие в расплаве в закрытых ампулах тетраэдров с большей степенью замещения кислорода фтором обусловлено тем, что константа равновесия каждой ступени значительно меньше единицы. Поэтому в объеме расплава в заметных количествах образуется только один тип тетраэдров – SiO_3F . Остается открытым вопрос о пределе вхождения фтора в структуру силикатного расплава в форме SiO_3F . Дополнительную информацию по этому вопросу можно получить из диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ (см. рис. 12.2). Расплав с отношением $\text{NaF} : \text{SiO}_2 = 1$ на диаграмме находится в пределах области расслаивания, и, следовательно, дальнейшее увеличение отношения $\text{NaF} : \text{SiO}_2$ не должно привести к повышению содержания фтора в силикатной жидкости.

С учетом сказанного предельная степень замещения кислорода фтором в тетраэдрах SiO_4 составляет ~3 мол.%, в то время как доля фтора, растворенного в форме NaF , достигает 50 мол.%. Это хорошо согласуется с малым значением константы равновесия реакции (14.6). Заметим, что в расплавах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с содержанием SiO_2 86.77 мас.% и в расплавах альбита, где часть связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ замещена связями $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, концентрация мостиковых атомов кислорода оказывается недостаточной, и в спектрах КР полоса 935 см^{-1} отсутствует [Mysen, Virgo, 1985b].

Таким образом, несмотря на замещение кислорода в тетраэдрах SiO_4 фтором, основной его формой вхождения в силикатный расплав остается ионная форма, представленная свободными ионами F^- и координирующими их катионами металла. Соответствующих данных по хлоридно-силикатным расплавам нет, но анализ диаграмм состояния показал, что в заметных количествах тетраэдры SiO_3Cl образовываться не должны.

14.3. Роль фтора и хлора в формировании структуры силикатно-галогенидных расплавов

В этом разделе мы попытаемся подвести итог исследованиям строения силикатно-солевых расплавов прямыми и косвенными методами. С учетом альтернативных гипотез вхождения анионов F^- и Cl^- в структуру силикатного расплава Дитцеля–Бюргера и Когарко–Кригмана можно практически однозначно утверждать, что, за исключением расплавов с содержанием SiO_2 более 95 мол.%, растворение фтора происходит без разрыва мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Расплавы с содержанием SiO_2 более 95 мол.% не встречаются в природе и практически не используются в технологии силикатов. Поэтому изучение механизма растворения фтора с разрывом связей представляет главным образом чисто научный интерес. Для аниона Cl^- и более крупных галоген-ионов этой формой вхождения в структуру силикатного расплава можно пренебречь для всего интервала составов. Детали взаимодействия фтора с мостиковыми связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ обсуждены выше. Здесь мы рассмотрим особенности структурного положения только тех анионов фтора и других галоген-ионов, которые находятся в окружении соответствующих катионов металла.

Анализ зависимостей вязкости и особенно электропроводности силикатно-галогенидных расплавов от состава показал, что эти расплавы весьма далеки от идеальных. Резкое падение электропроводности силикатных расплавов при добавлении к ним небольших количеств галогенидов можно объяснить только предположив, что последние находятся в виде самостоятельных кластеров и не образуют связанной области, по которой могли бы мигрировать катионы, переносящие заряд. Моделью для таких систем могут служить термодинамически устойчивые коллоидные растворы или критические эмульсии. Объяснить природу устойчивости таких систем можно, используя два взаимно дополняющих друг друга подхода.

В монографии [Андреев и др., 1974] для этого использована теория спинодального распада твердых растворов. Расслаивающиеся системы в рамках этой теории рассматривают как два равновесных насыщенных раствора, составы которых ограничены границами области расслаивания. Зависимость энергии такой системы от состава приведена на рис. 14.5. Область составов между C_{s1} и C_{s2} называют спинодальной; она характеризуется тем, что в ней даже малые флуктуации состава при-

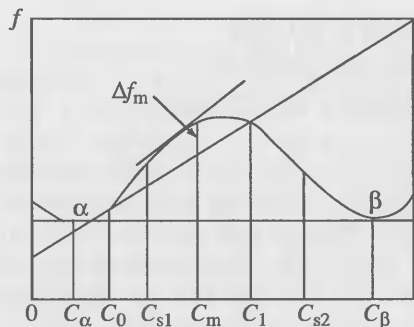


Рис. 14.5. Характерные точки зависимости свободной энергии раствора от состава [Чеботин, Баянкин, 1980]

водят к распаду гомогенного раствора на две фазы. Области составов между C_α и C_{s1} , а также C_β и C_{s2} называют бинодальными.

Теоретически в этих областях малые флуктуации состава сопровождаются увеличением свободной энергии системы независимо от знака флуктуации. Построение зависимости свободной энергии от состава системы основано на следующих принципах. В интервале составов от 0 до C_α и от C_β до 1 образуются истинные растворы, и свободная энергия системы уменьшается главным образом за счет возрастания энтропии. В точках C_α и C_β раствор становится насыщенным, и дальнейшее увеличение концентрации невозможно без нарастания свободной энергии системы.

Бинодальная область составов является областью устойчивых флуктуаций, которые могут обусловить появление зародышей новой фазы. Это возможно, если состав флуктуации выйдет за пределы точки C_1 , начиная с которой изменение свободной энергии будет отрицательным. Поскольку вероятность таких флуктуаций мала, то в бинодальной области неоднородности, способные к дальнейшему росту, возникают довольно редко.

Теория спинодального распада ограничивает состав устойчивых флуктуаций концентрациями $C > C_1$. При этом она не учитывает действия других факторов, возникающих при образовании флуктуаций концентраций, которые могут стабилизировать микронеоднородную структуру. Таким фактором является поверхностная энергия, возникающая на границе флуктуаций концентраций. При распаде твердых растворов формируется устойчивая микронеоднородная структура с размерами неоднородностей, не превышающими 500 нм. В первом приближении устойчивость такой структуры лимитируется [Кандельсон, Олемский, 1987] неравенством

$$\frac{\sigma_{1,2}}{\gamma D} < A, \quad (14.11)$$

где $\sigma_{1,2}$ – межфазное поверхностное натяжение, γ – эффективная плотность упругой энергии, D – толщина межфазной границы,

A – критерий Ауэрбаха ($A \approx 1$). С использованием более полной теории устойчивости микрогетерогенных систем можно рассчитывать границы существования микрогетерогенной структуры [Кандельсон, Олемский, 1987].

Близкая по смыслу теория устойчивости предложена для коллоидных растворов и критических эмульсий [Качанова и др., 1973]. Изменение свободной энергии такой системы можно описать уравнением

$$\Delta\sigma = 4\pi r^2 \sigma_{1,2} n_1 - T\Delta S(n_1 n_2), \quad (14.12)$$

где r – радиус частиц дисперсной фазы, n_1, n_2 – число частиц дисперсной фазы и молекул дисперсионной среды соответственно, ΔS – изменение энтропии, которое в первом приближении можно оценить по уравнению для идеальных растворов

$$\Delta S = -k \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right), \quad (14.13)$$

или при $n_2 \geq n_1$

$$\Delta S = -k n_1 \ln \frac{n_2}{n_1}.$$

Приняв $n_1 \approx (4/3 \pi r^3)^{-1}$, получим

$$\Delta\sigma = \frac{3\sigma_{1,2}}{r} - \frac{3}{4} \frac{\gamma^1}{\pi r^3} kT, \quad (14.14)$$

где k – постоянная Больцмана, γ^1 – логарифмический член в уравнении (14.13).

Уравнения (14.12)–(14.14) принципиально применимы к любому процессу диспергирования, в том числе к процессам образования истинных растворов и двухфазным расслаивающимся системам. В случае двухфазных систем межфазное натяжение при взаимном смешении компонентов остается настолько большим, что энтропийный фактор не в состоянии уменьшить свободную энергию системы, и радиус частиц, возникающих при взаимодействии компонентов, оказывается больше критического, равного r^* (рис. 14.6).

При образовании истинных растворов межфазное натяжение близко к нулю, и единственным фактором, определяющим уменьшение свободной энергии, является энтропия, предельное

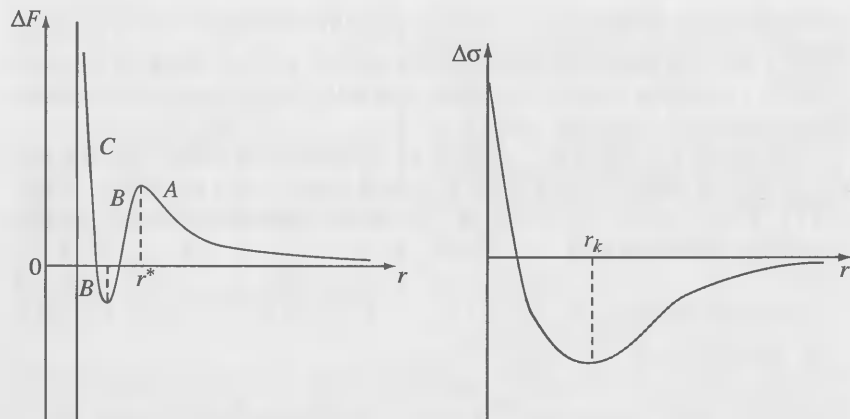


Рис. 14.6. Схематическая зависимость изменения свободной энергии от радиуса частиц дисперсной фазы [Качанова и др., 1973]

Рис. 14.7. Схематическая зависимость изменения свободной энергии от радиуса частиц при условии $\sigma_{1,2} = \text{const}$

значение которой достигается при диспергировании до молекулярного или ионного уровня. Минимум на графике зависимости $\Delta\sigma$ от r возможен только при достаточно низком, но отличном от нуля значении $\sigma_{1,2}$, однако, как отмечено в работе [Качанова и др., 1973], малого значения $\sigma_{1,2}$ (при условии постоянства этой величины) не достаточно для образования эмульсионной структуры. Восходящая ветвь кривой $\Delta\sigma$ при малых значениях r (см. рис. 14.7), необходимая для существования устойчивых эмульсий, может иметь место только, если, начиная с некоторого значения r , величина $\sigma_{1,2}$ возрастает (это приводит к увеличению свободной энергии системы).

Вопрос об увеличении $\sigma_{1,2}$ при уменьшении r рассматривали неоднократно с различных позиций [Качанова и др., 1973; Френкель, 1973]. Наиболее разумным нам представляется подход, согласно которому увеличение межфазного натяжения при уменьшении r обусловлено изменением концентрации компонентов, растворенных в каплях дисперсной фазы. Причиной этого может быть статистическая неустойчивость многокомпонентных структурных ансамблей при ограниченном числе частиц в объеме капли.

Рассмотрим ситуацию, возникающую при взаимодействии галогенидных и силикатных расплавов. Процесс смешения компонентов начинается с их вхождения в поверхностный слой соответствующей фазы. Составы поверхностных слоев взаимодействующих фаз сближаются и растворение лимитируется

энтропийным фактором. Энтропия системы на этом этапе растет вследствие взаимного растворения галогенидных и силикатных компонентов с образованием в объемах фаз истинных растворов. Когда частицы одной из фаз достигают предельных размеров и начинают распадаться на компоненты, в расплаве возникает эмульсионная структура. На данном этапе резко возрастают межфазное натяжение и свободная энергия системы.

При этом в отличие от случая, рассмотренного в работе [Качанова и др., 1973], на кривой зависимости свободной энергии от размера частиц (рис. 14.7) отсутствует максимум. Как показал Я.И. Френкель, понятие поверхностной энергии применимо к процессам диспергирования вплоть до молекулярного уровня. Предельный размер капель эмульсии галогенида в силикатной матрице должен быть соизмерим с радиусом островков в принятой нами модели строения солевых расплавов. Формирование эмульсионной структуры начинается при добавлении первых порций галогенида в силикатный расплав. Это хорошо видно на диаграмме $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaCl}$ (см. рис. 12.4). Об образовании микро-неоднородной структуры свидетельствует тот факт, что кривая ликвидуса при содержании NaCl более 1 мол.% становится пологой.

В связи с рассмотренными выше представлениями о строении силикатно-галогенидных расплавов возникает вопрос о природе микроликвации. В свое время в литературе имела место дискуссия о правомочности выделения такого типа фазового разделения, так как микроликвация имеет флуктуационную природу и может возникать только на границе ликвации как следствие распада насыщенных жидких растворов [Андреев и др., 1974]. Тем не менее известны случаи, когда микро-неоднородность возникала при закалке расплавов, составы которых находились далеко от границы стабильной ликвации [Галахов, 1965]. Широкая область микро-неоднородных стекол, примыкающая к границе расслаивания со стороны силикатного компонента, обнаружена в системе $\text{NaAlSiO}_4\text{--NaF}$ [Когарко, Кригман, 1970], причем даже центрифугированием расплава не удалось получить двухслойное разделение в этой области. Все это заставляет вернуться к идее о микроликвации и рассматривать данное явление как образование термодинамически устойчивых критических расплавных эмульсий.

Такое состояние может быть реализовано и в системах с ликвацией, где область микроликвации будет примыкать к границе ликвации, и в системах, где ликвация отсутствует, но линия ликвидуса имеет S-образную форму [Галахов, 1965]. С понижением температуры радиус, которому соответствует

минимум свободной энергии (см. рис. 14.7), будет смещаться в сторону больших значений r . Это обусловлено уменьшением энтропийной составляющей $T\Delta S$ и увеличением межфазного натяжения σ_{12} . В пределе микроликвация может перейти в состояние микрорасплавления. Существенное увеличение размеров капель дисперсной фазы возможно также при закалке расплавов. В галогенидно-силикатных системах капли могут выступать в качестве зародышей кристаллической фазы; закаленные стекла, как правило, содержат микрокристаллы галогенида, равномерно распределенные в силикатном стекле.

Глава 15

ВОДА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Вода – главный летучий компонент магматических расплавов. Ее влияние на свойства расплава, температуру плавления пород и состав выплавов, образующихся при частичном плавлении пород огромно. Другие летучие компоненты (CO_2 , Cl , F , NH_3 , SO_2) в большинстве случаев проявляют свои свойства через равновесия с участием воды. Первые эксперименты по растворимости воды в магматических расплавах при высоких давлениях выполнены Горансоном [Goranson, 1931]. С тех пор накоплен огромный экспериментальный материал по растворимости воды в расплавах различного состава и влиянии H_2O на их физические свойства, получены многочисленные экспериментальные данные о положении воды в структуре расплава, предложены различные модели, с помощью которых их авторы пытались объяснить поведение воды в магматических процессах. Однако многие особенности механизма растворения воды в силикатных расплавах до сих пор остаются неясными, а структурные и термодинамические модели, описывающие этот механизм, противоречат экспериментальным данным по структуре водно-силикатных систем. Обзоры экспериментальных исследований поведения воды в силикатных расплавах можно найти в монографиях [Кадик и др., 1971; Лебедев, Хитаров, 1979; Эпельбаум, 1980], в работах [McMillan, Holloway, 1987; Персиков, 1984; Persikov, 1991; Persikov, Bukhtiyarov, 1994; Stolper, 1982a; Silver, Stolper, 1985; Silver, Stolper, 1989].

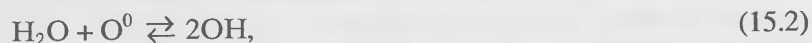
В последнее время появились новые данные о структурном положении воды в силикатных расплавах и стеклах, полученные методом ИК-спектроскопии в ближней инфракрасной области [Bartolomew et al., 1980; Stolper, 1982a,b; Neuman et al., 1986], а также измерения вязкости водно-силикатных расплавов [Sholze et al., 1996]. Эти данные требуют пересмотра некоторых представлений о механизме растворения воды в силикатных расплавах и позволяют по-новому интерпретировать влияние воды на свойства расплавов.

15.1. Взаимодействие воды с силикатными расплавами

Вода, как Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 и другие оксиды, является оксидным компонентом силикатных расплавов, поэтому механизм ее взаимодействия со структурой расплава должен иметь те же особенности, что и в системах $\text{M}_x\text{O}-\text{SiO}_2$ (M_xO – оксид металла). Простейшей системой, где эти особенности должны проявляться наиболее наглядно, является $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Характер взаимодействия кремнезема с водой можно показать на примере растворения SiO_2 в воде



При этом аналогично взаимодействию M_xO с SiO_2 имеет место разрыв мостиковых связей между атомами кремния в кремнеземе и образование на их месте группировок $\text{Si}-\text{OH}$. В то же время в этой реакции проявляется принципиальное отличие воды от оксидов металлов. В расплавах $\text{M}_x\text{O}-\text{SiO}_2$ концевые атомы кислорода координируются катионами металла, находящимися в расплаве в диссоциированном состоянии, а в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ вместо концевых атомов кислорода образуются гидроксильные группы OH^- , непосредственно связанные с атомами кремния, и формулу ортокремниевой кислоты в реакции (15.1) правильнее записать в виде $\text{Si}(\text{OH})_4$. Константа первой ступени диссоциации ортокремниевой кислоты равна 10^{-10} [Айлер, 1982], поэтому концентрация протонов в водных растворах SiO_2 ничтожно мала. Реакцию взаимодействия SiO_2 с водой можно представить следующим упрощенным уравнением:

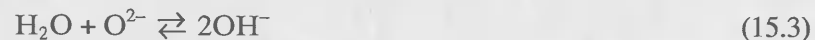


где O^0 – атом кислорода в позиции $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, OH – гидроксильная группа, связанная с атомом кремния в форме $\text{Si}-\text{OH}$. Заметим, что реакция (15.2) может иметь место не только в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, но и в расплавах $\text{M}_x\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при условии, что в них в достаточном количестве присутствуют мостиковые атомы кислорода.

Важную информацию о характере взаимодействия воды и силикатных расплавов можно получить, рассматривая этот процесс с позиций теории кислот и оснований. В оксидных системах в качестве носителя основных свойств выступает ион O^{2-} . Основаниями в них являются оксиды, способные отдавать свой ион кислорода другому оксиду, выступающему в роли кислоты, кислотами – оксиды, способные принимать атом кислорода,

создавая вокруг центрального атома избыточную электронную плотность [Анфилов и др., 1982]. С учетом сказанного реакцию (15.2) можно рассматривать как взаимодействие основания (H_2O) и кислоты (SiO_2). Поскольку H_2O по отношению к SiO_2 является очень слабым основанием, равновесие реакции (15.2) сдвинуто в левую сторону.

По этой же причине практически не реализуется реакция между водой и свободными ионами кислорода, которые в заметных количествах могут присутствовать в расплавах, обогащенных, например, FeO . Равновесие реакции



так же, как и (15.2), сильно смещено влево. Это легко показать, если рассчитать изменение свободной энергии реакции взаимодействия FeO и H_2O , которое при 1273 К много больше нуля.

Различия в кислотно-основных свойствах воды и других оксидов наиболее четко проявляются в системах с оксидами щелочных металлов: $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В этих системах кроме взаимодействия воды с мостиковыми атомами кислорода по реакции (15.2) может иметь место реакция протонно-катионного обмена, которая также приводит к образованию групп $\text{Si}-\text{OH}$



Процесс растворения воды в этих расплавах можно рассматривать как гидролиз соли сильного основания Na_2O (или K_2O) и слабой кислоты SiO_2 . В результате гидролиза в расплаве появляются фрагменты более слабой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ и свободный гидроксид натрия.

Таким образом, вода в силикатных расплавах может проявлять амфотерные свойства, выступая как слабая кислота по отношению к расплаву с высоким содержанием оксидов Na_2O (или K_2O) и как слабое основание по отношению к расплаву с низким содержанием оксидов-модификаторов. В первом случае растворение воды будет происходить согласно реакции (15.4), во втором – по уравнению (15.2). Нейтральная точка, разделяющая кислотные и основные свойства воды, определяется минимумом на кривой, описывающей зависимость растворимости от состава расплава (рис. 15.1).

При взаимодействии воды с алюмосиликатными расплавами может быть реализован еще один механизм растворения воды путем реакции обмена между протоном и катионом металла

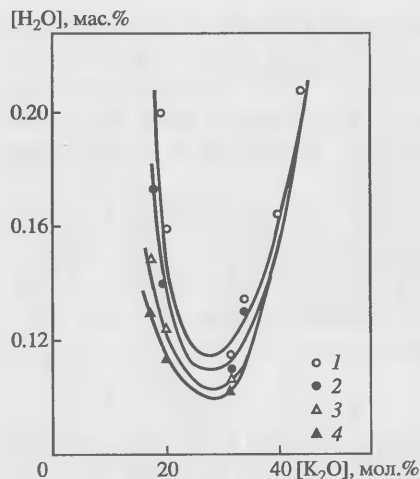


Рис. 15.1. Растворимость воды в расплавах системы K_2O-SiO_2 при давлении 1 бар и $T = 1100$ (1), 1200 (2), 1300 (3), 1440 °C (4) [Kurkijan, Russel, 1958]

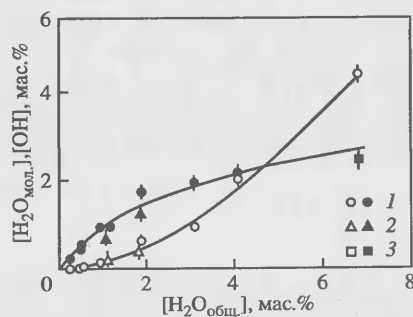
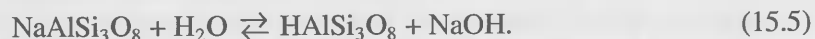


Рис. 15.2. Распределение форм воды в стеклах риолитового (1), базальтового (2) и альбитового (3) состава в зависимости от общего содержания воды
Светлые точки – содержание $H_2O_{\text{мол.}}$, темные точки – содержание $ОН$ -групп

(например Na^+), компенсирующего избыточный отрицательный заряд тетраэдра AlO_4^-



Взаимодействие по такому механизму, как и по реакции (15.4), сопровождается образованием свободного гидроксида натрия. В расплавах $CaAl_2Si_2O_8-H_2O$ растворение воды может происходить без образования свободного гидроксида кальция, если катион Ca^{2+} будет связан с ионом OH^- и одновременно будет компенсировать избыточный отрицательный заряд алюминатного тетраэдра.

Таким образом, вода в силикатных расплавах может находиться в свободной форме или в форме "молекулярной" воды, в виде гидроксильных групп, связанных с кремнием или алюминием и гидроксидов щелочных металлов. В алюмосиликатных расплавах при растворении воды протоны могут входить в состав комплексов $(AlO_4^-)H^+$.

15.2. Исследование положения воды в структуре силикатных расплавов методами ИК-спектроскопии и ЯМР

Для исследования структурного положения воды наряду с методами колебательной спектроскопии (инфракрасной и спектроскопии комбинационного рассеяния света) используют метод ядерного магнитного резонанса [Stolper, 1982a,b; Silver, Stolper, 1985, 1989; Fernan et al., 1987; Kumerlen et al., 1992; Kohn et al., 1989, 1992]. Особенно эффективен метод ИК-спектроскопии в ближней области, в которой наблюдаются полосы, соответствующие обертонам основных колебаний молекул H_2O и гидроксильной группы в позиции $Si(Al)-OH$. Колебания молекулярной воды проявляются в виде полосы в области 5200 см^{-1} , соответствующей комбинации валентных и деформационных колебаний молекулы H_2O . Колебания в области 4500 см^{-1} обусловлены комбинацией валентных колебаний гидроксильных групп и связей $Si(Al)-O$ в группировках $Si(Al)-OH$.

К настоящему времени выполнены систематические количественные исследования состояния воды в ряде природных и синтетических алюмосиликатных стекол методом ИК-спектроскопии в ближней области [Stolper, 1982a,b; Silver, Stolper, 1985, 1989]. Установлено, что при низком общем содержании воды (< 1 мас.%) она присутствует главным образом в виде гидроксильных групп. Однако с увеличением содержания воды ее концентрация в молекулярной форме быстро возрастает. При высоких содержаниях воды в стеклах эта форма доминирует. В качестве примера на рис. 15.2 представлены концентрационные зависимости разных форм воды для стекол различного состава [Stolper, 1982a].

Используемая в упомянутых выше работах методика количественного определения содержания гидроксильных групп и молекулярной воды основана на законе Ламберта-Бэра

$$C_{H_2O(OH)} = \frac{18A_{5200(4500)}}{d\rho\epsilon_{5200(4500)}}, \quad (15.6)$$

где C – концентрация воды в соответствующей форме (мас.%), 18 – молекулярная масса H_2O , $A_{5200(4500)}$ – интенсивность линии 5200 или 4500 см^{-1} , d – толщина образца (см), ρ – плотность (г/л), $\epsilon_{5200(4500)}$ – молярное поглощение (л/(моль · см)).

Коэффициенты молярного поглощения используемые для перехода от интенсивностей характеристических полос к концентрациям соответствующих форм воды в стеклах различного

состава, неодинаковы [McMillan, 1994]. В работе [Dixon et al., 1994] предпринята попытка связать эти различия с составом стекол, но тем не менее их природа остается в целом неясной и авторы рекомендуют при изучении серии стекол определенного состава проводить калибровку метода по общему содержанию воды. Выше мы показали, что кроме молекулярной воды и групп Si(Al)-OH в стеклах могут присутствовать гидроксиды металлов, которые не дают характеристических полос в ближней области ИК-спектров. Поскольку вся вода в форме OH-групп при расчетах относится к форме Si(Al)-OH и содержание гидроксидов в стекле учитывается путем калибровки ИК-спектров, то именно появление гидроксидов может приводить к различиям коэффициентов молярного поглощения в стеклах разного состава.

Другим методом, позволяющим получать прямую информацию о структурном положении воды, является метод ЯМР. Исследования стекол системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методом ЯМР на ядрах ^{29}Si с использованием техники вращения образца под магическим углом и поперечной поляризации [Fernald et al., 1987] показали, что при растворении воды в стекле в спектрах появляется полоса с химическим сдвигом -99.8 ppm. Это свидетельствует о появлении в стекле тетраэдров Q^3 , имеющих три мостиковых атома кислорода и одну группу Si-OH. В спектре ЯМР стекла с высоким содержанием воды (8.7 мас.%) наблюдается слабая полоса с химическим сдвигом -91.5 ppm, которая соответствует тетраэдрам Q^2 . Появление тетраэдров Q^3 и Q^2 при растворении воды служит доказательством растворения воды в расплаве SiO_2 по реакции (15.2). Оценка концентраций воды в разных формах показала, что в стекле с общим содержанием воды 8.7 мас.% в форме гидроксильных групп находится 3.21%, а в молекулярной форме – 5.49% воды.

Исследование силикатных стекол состава $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, содержащих 4.8 и 9.1 мас.% H_2O с использованием ряда методик ЯМР [Kumerlen et al., 1992] подтвердили, что при взаимодействии с водой происходит деполимеризация структуры стекла. Расчет содержания тетраэдров показал, что если в безводном стекле концентрация тетраэдров Q^4 и Q^3 составляет 52 и 48% соответственно, то в стекле с 9.1 мас.% воды содержание тетраэдров Q^4 уменьшается до 19%, а Q^3 увеличивается до 63%. Кроме того, в этом стекле появляются тетраэдры Q^2 , которых не было в исходном негидратированном стекле. В спектрах ЯМР ^1H отчетливо видны две линии; авторы приписали их молекулярной воде и гидроксильным группам, связанным с кремнием. Доля воды в форме Si-OH в стекле состава $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{O}_9$, содержащем 9.1 мас.% H_2O , достигает 60 % от общего содержания воды.

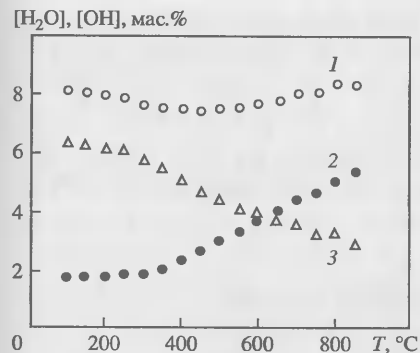


Рис. 15.3. Распределение форм воды в водосодержащих натрий-алюмосиликатных расплавах в зависимости от температуры

1 – $\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$ 2 – OH, 3 – $\text{H}_2\text{O}_{\text{молекулярная}}$

Таким образом, растворение воды в расплаве состава тетрасиликата натрия, так же как и в расплавах системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, происходит в соответствии с реакцией (15.2). К

сожалению, сведения об исследованиях методом ЯМР стекол с большим содержанием Na_2O , для которых можно ожидать, что растворение воды происходит путем протонно-катионного обмена, отсутствуют.

Совершенно иная картина наблюдается при растворении воды в расплавах каркасных алюмосиликатов. В работах [Kohn et al., 1989, 1992] рассмотрены исследования стекол системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAlSi}_4\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ методом ЯМР на ядрах ^1H , ^{29}Si , ^{23}Na , ^{27}Al . В виду отсутствия существенных изменений в спектрах ^{29}Si и ^{27}Al авторы сделали вывод о том, что образования группировок Si-OH и Al-OH, а следовательно, деполимеризации структуры стекла при растворении воды не происходит. Вместе с тем обнаружены значительные изменения в спектрах на ядрах ^{23}Na . С увеличением содержания воды химический сдвиг ^{23}Na становится более положительным, смещаясь в сторону значений Na^+ в водных растворах. На основании полученных данных был сделан вывод, что растворение воды в алюмосиликатных расплавах происходит путем обмена катионов металла, компенсирующего избыточный отрицательный заряд в тетраэдрах AlO_4^- , на протоны. При этом в расплавах появляются протонированные мостики $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$, которые дают вклад в полосу 4500 см^{-1} в ИК-спектрах, и образуется свободный гидроксид натрия. Таким образом, согласно этой модели при растворении воды в алюмосиликатных расплавах реализуется механизм протонно-катионного обмена.

До недавнего времени считалось, что равновесия, существовавшие в расплаве, фиксируются в стекле без изменения при закалке расплава. Новак и Беренс [Novak, Behrens, 1995], а затем Шен и Кепплер [Shen, Keppler, 1995] установили, что это предположение неверно. Исследования этих авторов, выполненные методом высокотемпературной ИК-спектроскопии показали, что при постоянном содержании H_2O с повышением темпе-

ратуры в стекле возрастает доля воды в форме гидроксильных групп и одновременно уменьшается концентрация воды в свободной (молекулярной) форме (рис. 15.3). При охлаждении расплава содержание гидроксильных групп уменьшается, а содержание молекулярной воды увеличивается и это соотношение "замораживается" при температуре, близкой к температуре стеклования расплава.

15.3. Термодинамика систем силикатный расплав–вода

Общие принципы термодинамики силикатных расплавов изложены нами в работе [Бобылев, Анфилов, 1986]. Соотношения между компонентами силикатного расплава могут быть описаны в рамках модели атермических ассоциированных растворов, основы которой разработаны И. Пригожиным и Р. Дефеем [Пригожин, Дефей, 1966]. В соответствии с этой моделью, если сильные взаимодействия между компонентами учтены термохимическими константами реакций, протекающих в расплаве, то образовавшаяся в результате смесь, состоящая из силикатных или алюмосиликатных анионных комплексов, катионов металлов и свободных ионов кислорода, анионов O^{2-} и гидроксильных групп, ведет себя как идеальный или атермический раствор. Учитывая это положение, при расчете констант равновесия можно использовать простые уравнения, справедливые для идеальных растворов, и не вводить дополнительных ограничений на поведение компонентов, как в многочисленных термодинамических моделях водно-силикатных расплавов.

Выше мы отметили, что вода по отношению к SiO_2 является слабым основанием, константа равновесия реакции (15.2) мала, поэтому значительная часть воды в расплаве находится в свободной форме, не связанной в группы $Si-OH$. При закалке расплава эта часть воды фиксируется в ИК-спектрах как молекулярная вода. В системе H_2O-SiO_2 константа равновесия реакции (15.2) может быть представлена в следующем виде:

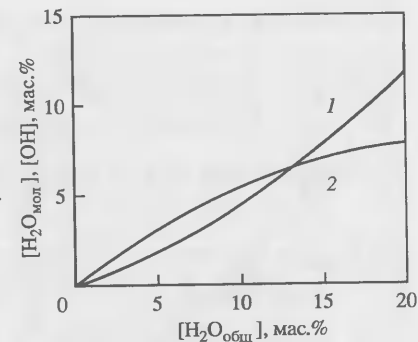
$$K_{(15.2)} = \frac{(n_{Si-OH})^2}{(n_{Si-O-Si} - 0.5n_{Si-OH})(n_{H_2O} - 0.5n_{Si-OH})}. \quad (15.7)$$

Мольную долю воды в форме гидроксильных групп можно рассчитать по уравнению

$$K_{(15.2)} = \frac{4q}{(N_{H_2O} - q)(2N_{SiO_2} - q)}, \quad (15.8)$$

Рис. 15.4. Распределение форм воды в расплавах системы H_2O-SiO_2 , соответствующее $K_{(15.2)} = 0.5$

1 – $H_2O_{\text{мол}}$, 2 – OH



где N_{H_2O} и N_{SiO_2} — мольные доли H_2O и SiO_2 в расплаве, q — число молей воды в форме $Si-OH$. Приблизительно значение $K_{(15.2)}$ можно оценить из термохимических констант реакции (15.1)

$$\Delta G_{(15.2)}^T \approx 0.5 \Delta G^T. \quad (15.9)$$

С использованием экспериментальных данных по растворимости кварца получены следующие значения термохимических констант реакции (15.1): $\Delta H_{298.15} = 25.1$ кДж/моль, $\Delta G_{298.15} = 22.8$ кДж/моль. Экстраполяция к температуре 1273 К дает $\Delta G_{(15.2) 1273} = 7.8$ кДж/моль. Константа равновесия $K_{(15.2)}$ связана с $\Delta G_{(15.2) 1273}$

$$\ln K_{(15.2) 1273} = - \frac{\Delta G_{(15.2) 1273}}{RT}. \quad (15.10)$$

Значение $K_{(15.2) 1273}$, вычисленное по уравнению (15.10), равно 0.5. Точность этого расчета не превышает $\pm 25\%$, но для оценки степени взаимодействия H_2O с SiO_2 такая точность вполне достаточна. Результаты расчета содержания воды в свободной форме и в форме групп $Si-OH$ при 1273 К и $K_{(15.2)} = 0.5$, представлены на рис. 15.4. Видно, что при содержании H_2O выше 12 мас.% основная ее часть в расплаве находится в свободной форме. Сопоставление приведенных зависимостей с данными, полученными методом ЯМР для стекол системы H_2O-SiO_2 , показало, что экспериментально определенные значения содержания гидроксильных групп несколько меньше, а молекулярной воды — соответственно больше по сравнению с расчетными данными [Fernan et al., 1987]. Это обусловлено тем, что соотношение OH/H_2O , найденное с помощью метода ЯМР для стекол отражает равновесие между гидроксильными группами и молекулярной водой не при 1273 К, а при температуре, близкой к температуре стеклования.

Для реакции (15.4), которая описывает обмен между протоном и катионами металла (например, Na), координирующими немостиковые атомы кислорода в расплавах с высоким содержанием оксидов щелочных или щелочноземельных метал-

лов, константа равновесия выражается следующим образом:

$$K_{(15.4)} = \frac{n_{\text{Si-OH}} n_{\text{NaOH}}}{(n_{\text{Na-O-Si}} - n_{\text{Si-OH}})(n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{Si-OH}})} \quad (15.11)$$

Число молей Si-OH равно числу молей NaOH, следовательно

$$K_{(15.4)} = \frac{(n_{\text{Si-OH}})^2}{(n_{\text{Na-O-Si}} - n_{\text{Si-OH}})(n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{Si-OH}})} \quad (15.12)$$

В работе [Bartolomew et al., 1980] приведены результаты исследования методом ИК-спектроскопии распределения воды в силикатном стекле состава $10.8\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.0\text{K}_2\text{O} \cdot 7.8\text{ZnO} \times 1.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 76.9\text{SiO}_2$. Гидратацию стекла проводили при 300°C . Мы предполагаем, что растворение воды при столь низкой температуре происходило путем протонно-катионного обмена в соответствии с реакцией (15.4). Оценка константы равновесия по данным, приведенным в этой работе, показала значение $K_{(15.4)}$ при 300°C , равное 0.002. Константу определяли по концентрации OH и H_2O в стекле с максимальным количеством общей воды, так как стекла с меньшим содержанием воды были получены дегидратацией исходного водосодержащего стекла. При расчете было учтено, что концентрация групп Si-OH, определенная по ИК-спектрам, в два раза выше реальной, так как вместе с Si-OH в эту форму включена вода в форме NaOH, колебания которой в полосе 4500 см^{-1} не фиксируются.

Для константы равновесия обмена между протоном и катионом металла (15.5) можно написать аналогичное выражение

$$K_{(15.5)} = \frac{(n_{\text{Si-OH}})^2}{(n_{\text{Na-O-Al}} - n_{\text{Al-OH}})(n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{Al-OH}})} \quad (15.13)$$

На рис. 15.5, а представлены экспериментальные данные, а также расчетные зависимости, показывающие распределение гидроксильных групп и молекулярной воды в стеклах состава альбита. Расчеты выполнены в предположении что растворение воды происходит путем разрыва мостиковых связей и значение константы равновесия $K = 0.17$ получено в рамках модели идеальных растворов. Плохое соответствие экспериментальных и расчетных значений привело к необходимости использовать более сложные модели для описания растворения воды в расплавах состава альбита (в частности, модель регулярных растворов).

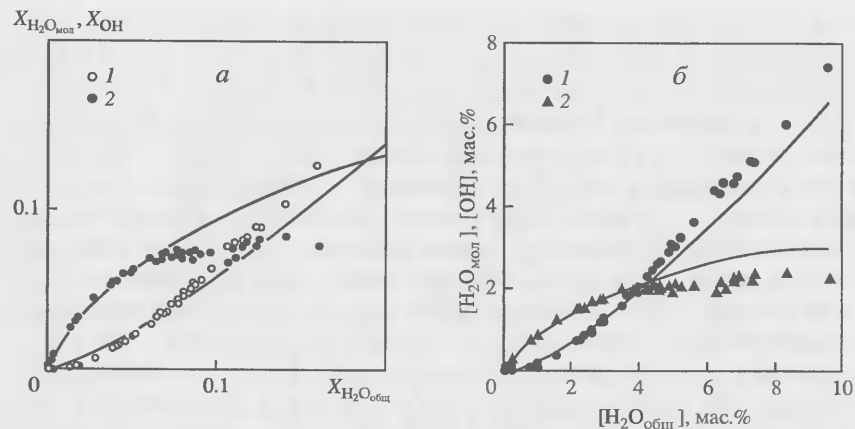


Рис. 15.5. Распределение форм воды в стеклах системы альбит-вода в зависимости от мольной доли общей воды (а) и общего содержания воды (б) [Silver, Stolper, 1989]

а: кривые соответствуют реакции (15.2) при $K = 0.17$; б: кривые соответствуют реакции (15.5) при $K = 0.5$; 1 – $\text{H}_2\text{O}_{\text{мол}}$, 2 – OH

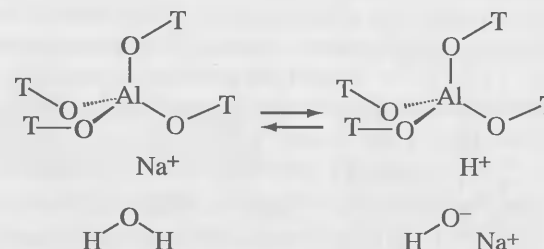


Рис. 15.6. Схема, иллюстрирующая механизм протонно-катионного обмена в водосодержащих алюмосиликатных расплавах [Kohn et al., 1989]

Выше отмечалось, что в алюмосиликатных водосодержащих стеклах содержание группировок Si(Al)-OH мало, и гидроксильные группы входят в состав гидратированных мостиков Al(OH)Si и комплексов $\text{Na}^+(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$, т.е. растворение воды в алюмосиликатных стеклах происходит путем протонно-катионного обмена (рис. 15.6).

Использование этой модели растворения воды для расплавов альбит- H_2O позволяет получить достаточно хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных в рамках теории идеальных растворов (рис. 15.5, б). Значение константы равновесия реакции протонно-катионного обмена равно 0.5. Некоторое отличие расчетной и экспериментальной зависимостей в области высоких содержаний воды может быть связано с

тем, что распределение гидроксильной и молекулярной воды изменяется в зависимости от температуры (см. рис. 15.3) и экспериментальные значения, приведенные на рис. 15.5, соответствуют равновесиям, зафиксированным при некоторой температуре вблизи T_g . Поскольку вязкость и соответственно температура стеклования расплава снижаются с повышением содержания воды, то экспериментально найденные концентрации гидроксильных групп и молекулярной воды при высоких содержаниях воды соответствуют более низким температурам стеклования. Это подтверждено результатами исследования распределения разных форм воды в риолитовых стеклах в зависимости от скорости закалки расплава (рис. 15.7). Видно, что содержание гидроксильных групп в стеклах, полученных при высоких скоростях закалки (которым соответствуют и более высокие температуры стеклования расплава), выше, чем в стеклах, полученных при низких скоростях закалки.

При интерпретации результатов исследования температурных алюмосиликатных зависимостей свойств водосодержащих стекол и расплавов [Novak, Behrens, 1995; Shen, Keppler, 1995] было предположено, что образование гидроксильных групп в изученных системах обусловлено разрывом мостиковых связей (см. реакцию (15.2)) и повышение температуры приводит к смещению равновесия реакции вправо. В соответствии с такой интерпретацией при изменении температуры стекла, даже в области $T < T_g$, происходит перестройка кремнекислородного каркаса стекла, сопровождающаяся изменением степени его полимеризации. Это противоречит фундаментальным закономерностям, установленным для стеклообразного состояния вещества.

Мы предположили, что в действительности при нагревании водосодержащих алюмосиликатных стекол смещается равновесие протонно-катионного обмена (см. реакцию (15.5)) и рассчитали константу равновесия реакции протонно-катионного обмена по уравнению (15.13). Результаты приведены на рис. 15.8.

Для натрий-алюмосиликатного расплава (82.5%SiO₂, 11.6%Al₂O₃, 5.2%Na₂O) стандартная энтальпия реакции протонно-катионного обмена, рассчитанная по данным работы [Novak, Behrens, 1995], равна 1.8 кДж/моль при $T < T_g$ и 57.4 кДж/моль при $T > T_g$. Для калий-натрий-алюмосиликатного расплава (76.14%SiO₂, 13.53%Al₂O₃, 4.65%Na₂O, 5.68%K₂O) стандартная энтальпия реакции протонно-катионного обмена, рассчитанная по данным работы [Shen, Keppler, 1995], равна 1.8 кДж/моль при $T < T_g$ и 34.4 кДж/моль при $T > T_g$.

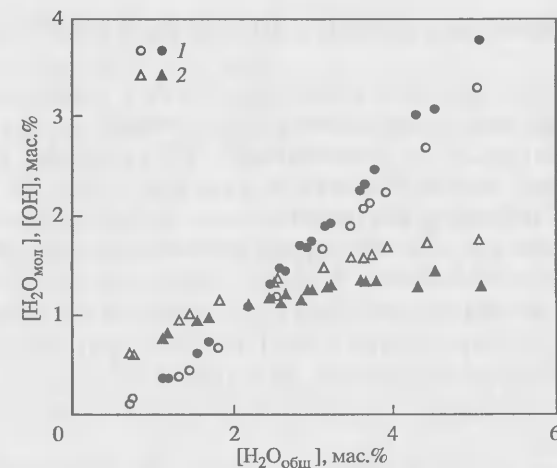
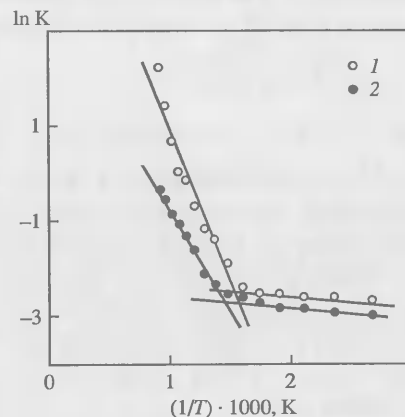


Рис. 15.7. Распределение форм воды в стеклах риолитового состава в зависимости от общего содержания воды при разных скоростях закалки [Silver et al., 1990]

1 – H₂O_{мол}, 2 – OH; светлые точки – быстрая закалка, темные точки – медленная закалка

Рис. 15.8. Температурная зависимость константы равновесия реакции протонно-катионного обмена для натрий-алюмосиликатного (1) и калий-натрий-алюмосиликатного (2) расплава



Следует отметить, что для калий-натрий-алюмосиликатного расплава значение ΔH , а следовательно, константы равновесия реакции протонно-катионного обмена при $T > T_g$ значительно ниже по сравнению с аналогичными величинами для натрий-алюмосиликатных расплавов. Возможно, именно с этим связана гораздо более низкая растворимость воды в калий-алюмосиликатных расплавах по сравнению с натрий-алюмосиликатными расплавами. Также необходимо обратить внимание на то, что константа равновесия протонно-катионного обмена даже при 800 °С значительно больше константы равновесия реакции (15.2) при 1000 °С (более чем на порядок для натрий-алюмосиликатной системы). Поэтому механизм растворения воды путем протонно-катионного обмена в алюмосиликатных расплавах превалирует над механизмом растворения с разрывом мостиковых связей.

15.4. Вязкость водно-силикатных расплавов

Физические свойства водно-силикатных расплавов непосредственно связаны с механизмом растворения воды в расплаве и ее распределением по различным структурным позициям. Традиционные представления о влиянии воды на вязкость силикатного расплава связывают его с деполимеризацией при взаимодействии H_2O со структурой расплава. Анализ различных механизмов растворения воды в силикатных расплавах и результатов исследования структуры водно-силикатных систем методом ИК-спектроскопии и ЯМР показал, что значение этого фактора сильно преувеличено, поскольку большая часть воды находится в расплаве в свободной форме и в составе гидроксидов натрия и калия.

В этих условиях водно-силикатный расплав можно рассматривать как раствор силикатных полианионов в низкомолекулярном растворителе, состоящем из воды и гидроксидов, не связанных с атомами кремния. При этом для описания его вязкости можно использовать уравнения реологии растворов полимеров, связывающие вязкость с мольной долей и молекулярной массой молекул полимера [Виноградов, Малкин, 1977]

$$\eta = BN_{\text{пол}}^{\gamma} \bar{M}_{\text{пол}}^{\beta} \quad (15.14)$$

где B , γ и β – коэффициенты, зависящие от температуры, $N_{\text{пол}}$ и $\bar{M}_{\text{пол}}$ – мольная доля и средняя молекулярная масса полимерных комплексов. В отсутствие деполимеризации расплава (растворение воды в молекулярной форме или в соответствии с реакциями протонно-катионного обмена) средняя молекулярная масса полимерных анионов не зависит от концентрации H_2O , а вязкость зависит только от концентрации полимерных анионов в растворе. Тогда уравнение (15.14) можно представить в следующем виде:

$$\eta = C(T) N_{\text{пол}}^{\gamma} \quad (15.15)$$

где $C(T)$ – коэффициент, зависящий от температуры. Уравнения такого типа успешно использованы нами для описания вязкости силикатно-галогенидных расплавов, в которых растворение фторидов и хлоридов не сопровождается деполимеризацией силикатного расплава [Анфилов и др., 1990].

Зависимости логарифма вязкости от логарифма мольной доли полимерных анионов в водно-силикатном расплаве, полученные в соответствии с уравнением (15.15), приведены на

Рис. 15.9. Зависимость логарифма вязкости водно-гранитного расплава от логарифма мольной доли полимерных комплексов

1 – 1300 °C, 3 кбар; 2 – 1200 °C, 3 кбар; 3 – 900 °C, 5 кбар; 4 – 800 °C, 5 кбар

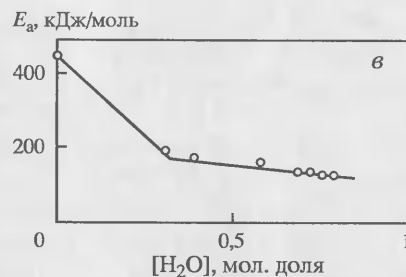
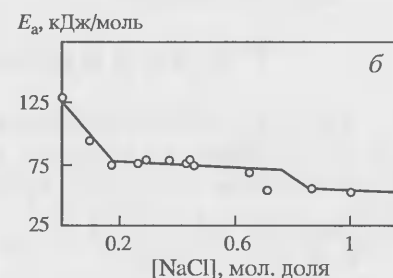
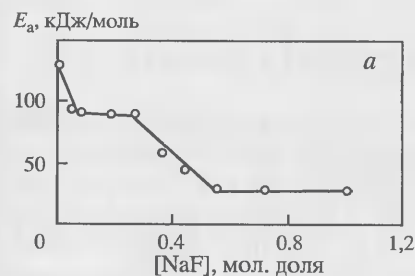
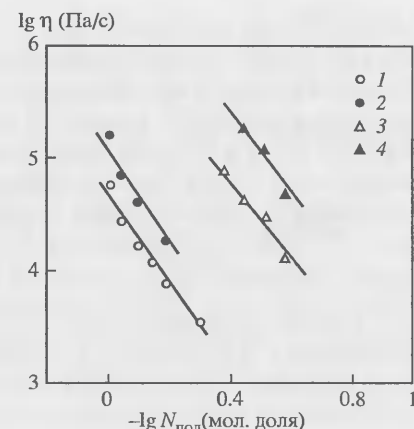


Рис. 15.10. Зависимости энергии активации вязкости от мольной доли растворителя в расплавах состава $0.5Na_2O \cdot 0.5SiO_2 - NaF$ (а), $0.5Na_2O \cdot 0.5SiO_2 - NaCl$ (б) [Анфилов и др., 1990], гранит- H_2O (в) [Sholze et al., 1996]

рис. 15.9. При вычислении $N_{\text{пол}}$ молекулярная масса безводного расплава была принята равной

$$M_{\text{расп}} = 0.28M_{SiO_2} + 0.34M_{Ab} + 0.38M_{Or},$$

где M_{SiO_2} , M_{Ab} и M_{Or} – молекулярные массы кварца, альбита и ортоклаза соответственно, коэффициенты в уравнении равны мольным долям этих компонентов в расплаве. Экспериментальные данные взяты из работы [Sholze et al., 1996]. Построенные зависимости $\lg \eta - \lg N_{\text{пол}}$ имеют линейный характер. Это показывает, что уравнение (15.15) позволяет описать вязкость сложных

систем, таких, например, как система гранитный расплав–вода. Однако более убедительным доказательством применимости уравнений реологии растворов полимера к водно-силикатным расплавам является характер зависимости энергии активации вязкости (E_η) от состава расплава (рис. 15.10). Общей закономерностью для таких систем является резкое снижение энергии активации при добавлении первых порций растворителя, после чего E_η перестает зависеть от состава, а затем снова резко падает до значения E_η чистого растворителя. Такое поведение характерно для вязкого течения "полимерных" силикатных анионов в "низкомолекулярном" растворителе, в качестве которого выступает молекулярная вода в водно-силикатных или галогениды в силикатно-солевых расплавах.

15.5. Вода в вулканических стеклах

Кислые вулканические стекла подразделяют на два больших класса: обсидианы и перлиты. Традиционно принято считать, что к обсидианам относятся вулканические стекла, содержащие менее 1 мас.%, а к перлитам – стекла, в которых находится более 1 мас.% воды [Наседкин, 1981]. Это деление в достаточной степени условно, так как описаны обсидианы с содержанием воды 1.5–3 мас.% (см., например, работу [Taylor et al., 1983]). Известно [Keller, Pichett, 1954; Эпельбаум и др., 1991], что в обсидианах вода находится в форме гидроксильных групп, тогда как в перлитах большая часть воды существует в молекулярной форме. Впервые на важный генетический смысл этих двух форм воды в вулканических стеклах указано Россом и Смитом [Ross, Smith, 1955]. Они предположили, что вода в форме гидроксильных групп имеет магматическую природу, а молекулярная вода возникла в процессе вторичной гидратации обсидиана. Поэтому обсидианы рассматривали как первичные стекла, образовавшиеся при остывании лавы. Однако в более позднем экспериментальном исследовании [Stolper, 1982a] показано, что в стеклах, закаленных от магматических температур и давлений, вода может существовать также и в молекулярной форме.

Для выяснения этого вопроса методом ИК-спектроскопии в ближней области были исследованы 12 образцов стекол (обсидианов и перлитов), содержание воды в которых изменялось от 0.3 до 8.4 мас.%. Краткая характеристика изученных стекол и их химические составы приведены в табл. 15.1 и 15.2. Образцы стекол были приготовлены в виде отшлифованных и отполированных с двух сторон пластинок. Шлифовку проводили на

Краткая характеристика образцов

Номер образца	Характеристика	Фазовый состав	Возраст, млн. лет	Геологическая позиция	Месторождение
ПР-1	Обсидиан дымчатый прозрачный	99.5Gl+0.5Mt, Mt – тонкодисперсная сыпь	2.5	Верхняя зона экстружива	Параванское, Грузия
O-77	Обсидиан мареканитовый	96Gl+4(Py+Mt), Py и Mt – кристаллиты и микролиты	50	Поток	Охотское, Хабаровский край
O-907	Обсидиан мареканитовый	96Gl+4(Py+Mt), Py и Mt – кристаллиты и микролиты	50	Поток	Охотское, Хабаровский край
O-399	Обсидиан мареканитовый	96Gl+4(Py+Mt), Py и Mt – кристаллиты и микролиты	50	Поток	Охотское, Хабаровский край
ТШК-1	Перлит темно-серый	93Gl+7(Or+Mt), Or – вкрапленники	50	Дайка	Ташкескенское, Таджикистан
П-907	Перлит серый, зернистый	97Gl+5(Q+Pl+Mt), вкрапленники	50	Поток	Охотское, Хабаровский край
Э-200	Перлит зеленый зернистый	85Gl+15(Q+Pl+Or), вкрапленники	66	Дайка	Магаданская обл.
МР-1025	Перлит темно-зеленый флюидальный	98Gl+2Py, микролиты	150	Поток	Мухор-Талинское, Бурятия
Э-64	Перлит светло-зеленый	95Gl+5(Pl+Mt)	150	Дайка	Дарасун, Забайкалье
СН-1	Перлит светло-коричневый зернистый	95Gl+5(Pl+Py+Mt), вкрапленники	150	Поток	Сосновское, Забайкалье
НЖ-1	Перлит зеленый массивный	95Gl+5(Pl+Py), вкрапленники	60	Дайка	Нежданковское, Приморский край

Таблица 15.2

Химический состав (мас.%) вулканических стекол

Номер образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO
ПР-1	75.36	0.14	13.57	0.98	—	0.22
О-77	74.17	0.13	14.14	0.31	0.47	0.09
О-907	75.31	0.09	13.67	0.92	0.19	0.08
О-399	76.03	0.29	12.63	0.59	0.25	0.10
ТШК-1	73.20	0.07	10.07	1.46	0.52	—
П-907	73.26	0.10	13.24	0.74	0.12	—
Э-200	73.20	0.07	10.07	1.46	0.52	—
ДК-1	71.26	0.10	11.40	1.24	0.46	0.02
МР-1025	69.06	0.28	13.72	1.00	0.35	0.25
Э-64	71.97	0.11	10.34	0.41	—	—
СН-1	75.36	0.14	13.57	0.98	—	0.22
НЖ-1	71.1	0.05	11.07	0.67	—	0.15

обезвоженном керосине с помощью корундовых порошков, а тонкую шлифовку и полировку — на алмазных пастах. В области 4000–8000 см⁻¹ ИК-спектры были зарегистрированы на спектрометре Specord 61NIR.

В области 4000–6000 см⁻¹ наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 5200 и 4500 см⁻¹ (рис. 15.11). Полоса с максимумом в области 5200 см⁻¹ связана с комбинацией валентных и деформационных колебаний молекулярной воды, а полоса

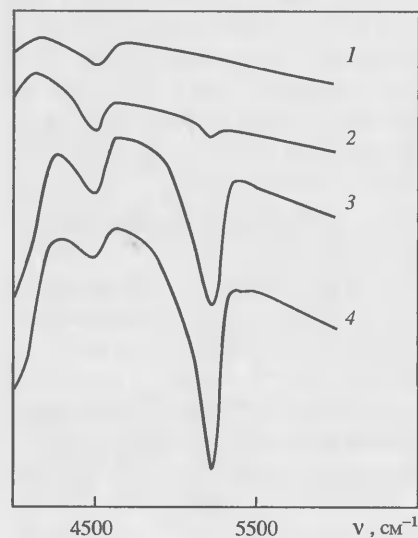
4500 см⁻¹ обусловлена комбинацией валентных колебаний групп Si(Al)–ОН [Stolper, 1982a,b].

Концентрацию гидроксильных групп и молекулярной воды в стеклах определяли по отношению интенсивностей полос A_{4500}/A_{5200} , используя следующие уравнения:

$$\frac{C_{\text{ОН}}}{C_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{мол}}}} = \frac{\epsilon_{5200} A_{4500}}{\epsilon_{4500} A_{5200}} \quad (15.16)$$

$$C_{\text{ОН}} + C_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{мол}}} = C_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{общ}}}$$

Рис. 15.11. Характерные ИК-спектры вулканических стекол ПР-1 (1), О-399 (2), Э-64 (3) и СН-1 (4)



MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Сумма
0.06	0.81	3.96	4.67	0.34	0.24	100.25
0.05	0.69	4.12	4.01	0.42	0.05	99.06
0.05	0.98	4.17	4.25	0.50	0.10	100.21
0.06	0.77	3.99	4.26	1.27	0.10	99.77
0.10	0.62	6.66	3.40	3.88	0.36	100.34
0.05	0.84	3.47	4.45	4.20	—	100.47
0.10	0.62	6.66	3.40	3.88	0.36	100.34
0.06	2.20	3.59	2.03	5.83	1.67	99.86
—	0.85	3.99	3.95	6.17	1.37	100.00
0.01	0.38	3.34	4.13	6.38	0.85	97.92
0.06	0.81	3.96	4.67	8.08	1.60	99.45
0.03	1.09	4.00	1.60	8.37	1.53	99.96

При этом предполагалось, что в обсидианах и перлитах отношение $\epsilon_{5200}/\epsilon_{4500}$ такое же, как в гидратированных стеклах риолитового состава (1.075). Мы считаем, что применительно к неоднородным природным стеклам (в частности, к перлитам) такой относительный метод дает меньшую погрешность, чем прямые измерения концентрации гидроксильных групп и молекулярной воды, тем более что определить общее содержание воды не составляет большого труда.

В табл.15.3 и на рис.15.12 (экспериментальные точки) приведены концентрации молекулярной воды и гидроксильных групп, вычисленные по данным ИК-спектроскопии с использованием уравнений (15.16). В трех обсидианах (образцы ПР-1, О-77, О-907) содержание воды менее 0.5 мас.% и практически вся она находится в форме гидроксильных групп. В образце О-399 кроме гидроксильных групп находится 0.3 мас.% воды в молекулярной форме. Общее содержание воды в нем превышает 1 мас.%, но по своим петрографическим особенностям

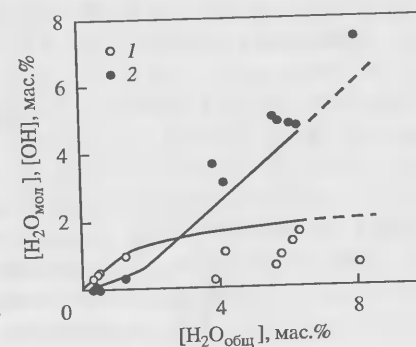


Рис. 15.12. Распределение форм воды в обсидианах и перлитах в зависимости от общего содержания воды

1 — [ОН], 2 — [H₂O]; кривые характеризуют стекла, полученные путем закалки насыщенных водой расплавов риолитового состава

Таблица 15.3

Концентрация молекулярной и гидроксильной форм воды, содержание первичной и вторичной воды, степень вторичной гидратации вулканических стекол

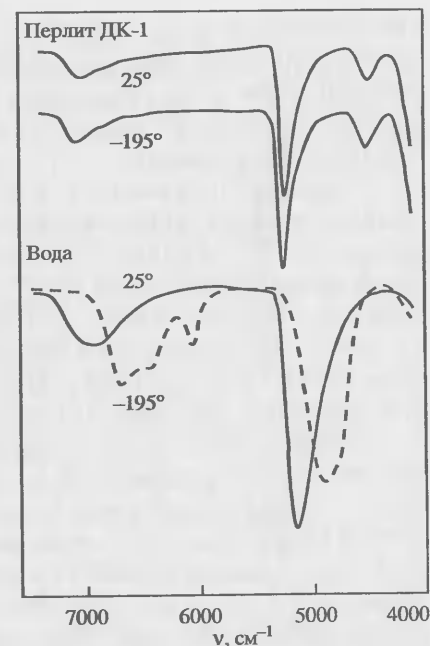
Номер образца	(H ₂ O) _{общ} , мас. %	ОН, мас. %	(H ₂ O) _{мол} , мас. %	(H ₂ O) _{перв} , мас. %	(H ₂ O) _{втор} , мас. %	n, %
ПР-1	0.34	0.3	0	0.3	0	0
О-77	0.42	0.4	0	0.4	0	0
О-907	0.50	0.5	0	0.5	0	0
О-399	1.27	1.0	0.3	1.3	0	0
ТШК-1	3.88	0.3	3.6	0.3	3.6	92
П-907	4.20	1.1	3.1	1.6	2.6	62
Э-200	5.68	0.7	5.0	0.8	4.9	86
ДК-1	5.83	1.0	4.9	1.2	4.6	79
МР-1025	6.17	1.4	4.8	2.8	3.4	55
Э-64	6.37	1.6	4.7	4.2	2.2	34
СН-1	8.08	0.7	7.4	0.8	7.3	90
НЖ-1	8.37	1.2	7.2	2.0	6.4	76

он не отличается от обычных обсидианов и поэтому включен в данную группу образцов.

В перлитах общее содержание воды колеблется в интервале 3.9–8.4 мас.%, и большая часть воды находится в молекулярной форме. Для того чтобы установить, входит ли эта вода в состав включений в стекло или она распределена в структуре, мы зарегистрировали ИК-спектры типичного перлита ДК-1 при температуре жидкого азота (рис. 15.13). Если вода входит в состав включений, она должна превращаться в лед, что легко обнаруживается по ИК-спектрам [Stolper, 1982a,b]. Отсутствие полос поглощения льда и вообще каких-либо изменений в спектрах свидетельствует о том, что молекулярная вода в стеклах распределена в структуре перлитов, а не присутствует в виде флюидных включений как отдельная фаза.

В работах [Stolper, 1982a,b; Neuman et al., 1986; Silver et al., 1990] проведены детальные исследования распределения различных форм воды в стеклах, закаленных из расплавов, гидратацию которых проводили при температурах 800–1000 °С и давлениях от 300 до 3000 бар. Кривые на рис. 15.12 представляют зависимости концентраций разных форм воды от ее общего содержания в гидратированных стеклах риолитового состава, закаленных на воздухе. При малых содержаниях воды она в соответствии с этими зависимостями растворяется в форме гидроксильных групп. При повышении концентрации воды содержа-

Рис. 15.13. Инфракрасные спектры перлита ДК-1 и воды при 25 и –195 °С



ние гидроксильных групп возрастает и достигает предельных значений порядка 2 мас.%, тогда как концентрация молекулярной воды увеличивается значительно сильнее. В стеклах с высоким содержанием воды большая ее часть находится в молекулярной форме. При этом содержание гидроксильных групп и молекулярной воды становится приблизительно одинаковым при общем содержании воды 2.5 мас.%. В работах [Stolper, 1982a,b; Neuman et al., 1986; Silver et al., 1990] предполагалось, что в расплавах при высоких температурах такие же соотношения молекулярной воды и гидроксильных групп. Однако затем были выполнены прямые высокотемпературные исследования водосодержащих стекол и расплавов методом ИК-спектроскопии [Novak, Behrens, 1995; Shen, Keppler, 1995], в которых показано, что при повышении температуры и плавлении стекла содержание гидроксильных групп увеличивается, а воды в молекулярной форме уменьшается. Таким образом, соотношение разных форм воды в стеклах, закаленных из расплавов, не соответствует соотношению в расплавах, а отражает распределение разных форм воды при температуре, близкой к температуре стеклования.

При исследовании природных стекол можно предполагать, что данная зависимость характеризует содержание гидроксильных групп и молекулярной воды, зафиксированное при их образовании, т.е. она характеризует первичные стекла, полученные при остывании магматических расплавов. По содержанию разных форм воды изученные нами обсидианы ложатся на зависимость, характеризующую стекла, закаленные из расплавов. Это соответствует общепринятым представлениям, что обсидианы являются первичными стеклами, которые образовались при остывании магматических расплавов. Во всех перлитах содержание гидроксильных групп ниже, а молекулярной воды соответственно выше, чем в стеклах закаленных из расплавов.

Мы считаем, что это связано с тем, что часть воды вошла в эти стекла в процессе низкотемпературной постмагматической гидратации. При этом гидратация перлитов осуществлялась, как простое насыщение водой без перехода молекулярной воды в гидроксильную форму.

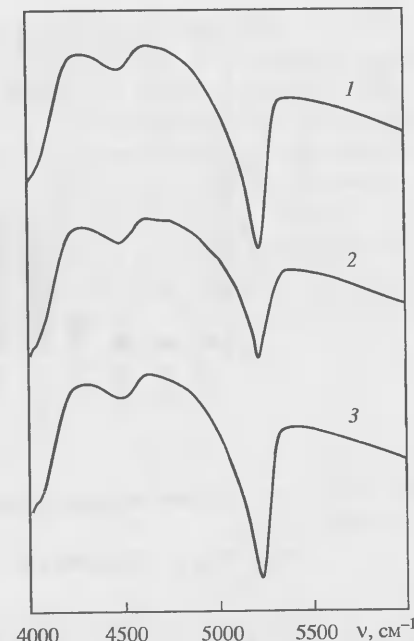
С целью подтвердить это предположение мы изучали процесс дегидратация–гидратация перлита Э-200 при температуре 200 °С. Анализ ИК-спектра в ближней области этого перлита, отожженного на воздухе в течение 150 мин. при 200 °С, показал, что содержание молекулярной воды уменьшилось на 2.8 мас.%, а концентрация гидроксильных групп не изменилась (рис. 15.14). Последующая гидратация в автоклаве в течение 42 ч при давлении 1000 бар и температуре 200 °С привела к восстановлению исходного содержания молекулярной воды без увеличения содержания гидроксильных групп. Эксперименты по низкотемпературной гидратации стекол, выполненные Наседкиным [Наседкин, 1963], показали, что при температуре 200 °С и 15.4 атм в стекло входит 3.09 мас.% воды. Причем этот процесс обратим, т.е. цикл дегидратация–гидратация может быть повторен неоднократно, при этом микроструктура стекла не изменяется.

В работе [Маракушев, Яковлева, 1980] отмечено, что для перлитов характерно существование двух видов воды, различающихся прочностью связи со структурой стекол. Авторы считают, что собственно перлитовая вода, отделенная от силикатной структуры, остается в каналах стекла или тонких перлитовых отслоениях капиллярного размера; эта вода определяет особую микротекстуру перлитов, принципиально отличающую их от обсидианов. В работе [Бондарь, Михайлова, 1981] на основе исследования вулканических стекол методом протонного магнитного резонанса показано, в перлитах существуют три основных типа воды: 1) гидроксильные группировки; 2) молекулы воды, прочно связанные со структурой; 3) подвижные молекулы воды (два вида, несколько отличающихся степенью связи с каркасом и межпротонными расстояниями). Авторами сделан вывод, что гидроксильные группировки и прочно связанная молекулярная вода вошли в состав перлитов в процессе их образования, а подвижная молекулярная вода является вторичной и ее присутствие связано с воздействием гидротерм и процессами цеолитизации.

Таким образом, мы предполагаем, что в течение низкотемпературной постмагматической гидратации вода входит в стекло в молекулярной форме. Следовательно, количество гидроксильных групп в природных стеклах характеризует ту их концентра-

Рис. 15.14. Инфракрасные спектры перлита Э-200

1 – исходный перлит, 2 – дегидратированный перлит (200 °С), 3 – гидратированный перлит



цию, которая была зафиксирована при охлаждении водосохраняющего расплава. Тогда в соответствии с экспериментальной зависимостью содержания гидроксильных групп от общего содержания воды для риолитовых стекол, закаленных из расплавов (см. рис. 15.12), по содержанию гидроксильных групп в перлитах можно определить общее количество первичной воды (гидроксильной + молекулярной), которое находилось в них в момент их образования. В процессе дальнейшей эволюции стекол их гидратация при низких температурах приводила лишь к увеличению содержания воды в молекулярной форме. Значит количество этой избыточной воды характеризует степень вторичной гидратации стекол. Такая вода входит в стекло по мельчайшим каналам и трещинам (подвижная вода), она легко приобретает и теряется стеклом в процессах гидратации и дегидратации.

Рассчитанные концентрации первичной высокотемпературной структурно связанной воды и вторичной низкотемпературной подвижной воды представлены в табл. 15.3. Кроме того, в таблице приведена степень вторичной гидратации перлитов (n), которая определена как отношение содержания вторичной воды к ее общему количеству, отнесенное к 100%. Соответствующие гистограммы, показывающие количество первичной и вторичной воды в вулканических стеклах, приведены на рис. 15.15.

Таким образом, все изученные перлиты являются в разной степени вторично гидратированными стеклами. Содержание вторичной воды в них изменяется от 2.2 мас.% в образце Э-64 до 7.3 мас.% в перлите СН-1. Содержание первичной высокотемпературной воды в перлитах ТШК-1, Э-200, СН-1 меньше 1 мас.%, а в стеклах НЖ-1, МР-1025, Э-64 более 2 мас.%. Это свидетельствует о том, что в первом случае образование перлитов связано с вторичной низкотемпературной гидратацией типичных обсидиа-

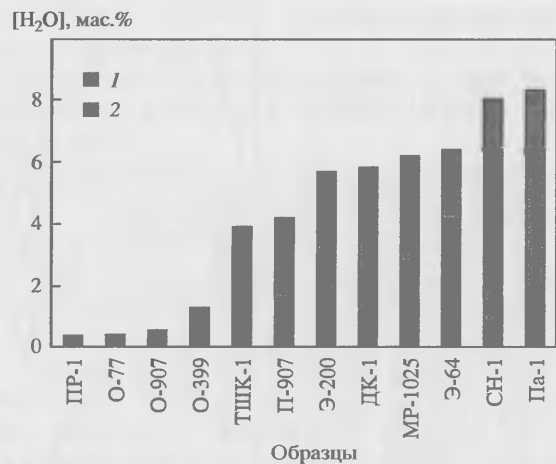


Рис. 15.15. Гистограмма распределения первичной и вторичной воды в вулканических стеклах

1 – первичная вода, 2 – вторичная вода

нов, а во втором – происходила вторичная гидратация перлитов, которые образовались в процессе остывания магматического тела.

Следует отметить, что образцы О-907 и П-907 представляют собой обсидиан-перлитовую пару, состоящую из перлита и обсидианового ядра. Перлит П-907, несомненно, претерпел вторичную гидратацию (содержание вторичной воды 2.6 мас. %). Однако содержание гидроксильной воды в нем выше, чем в обсидиановом ядре и, соответственно, общее содержание первичной воды (1.6 мас. %) выше, чем в обсидиановом ядре (0.5 мас. %). Это дает основание предположить, что в данном случае перлит образовался вследствие перераспределения и накопления ювенильной воды при остывании магматического тела, а затем он был дополнительно гидратирован уже при низких температурах. Интересно, что по содержанию гидроксильных групп и первичной воды этот перлит близок к образцу О-399 из внешней оболочки обсидианового мареконитового ядра (общее содержание воды 1.27 мас. %, в том числе 1.0 мас. % – в форме гидроксильных групп). Значит образец О-399 представляет собой обсидиан с повышенным содержанием воды, который в отличие от образца П-907 не подвергался вторичной низкотемпературной гидратации.

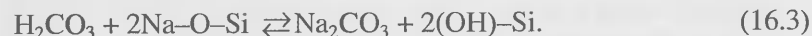
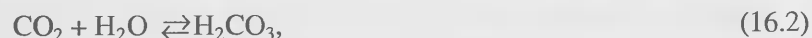
В заключение отметим, что в работе [Эпельбаум и др., 1991] рассмотрена классификация природных вулканических стекол. Авторы предлагают различать обсидианы, первичные перлиты,

вторичные перлиты и вторично гидратированные перлиты. В соответствии с этой классификацией все изученные нами перлиты в различной степени вторично гидратированы. Перлиты ТШК-1, Э-200, СН-1, П-907, ДК-1 являются вторичными перлитами, образованными путем относительно низкотемпературной гидратации обсидианов, причем исходные обсидианы двух последних образцов содержали повышенное количество воды (> 1 мас. %). Остальные перлиты являются продуктом вторичной гидратации первичных перлитов, при этом степень вторичной гидратации меняется в широких пределах – от 34% (Э-64) до 92% (ТШК-1).

УГЛЕКИСЛОТА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

16.1. Растворимость CO_2 в магматических расплавах

Углекислота в силикатных расплавах может находиться в двух состояниях: в форме свободного CO_2 и в форме карбонатов. В форме CO_2 она по отношению к SiO_2 выступает как слабая кислота, конкурируя с ним при взаимодействии с оксидами металлов. Введенная в расплав в форме карбонатов, углекислота участвует в обменных реакциях, которые приводят к перераспределению катионов между карбонатными и силикатными анионами. Растворение свободной углекислоты в магматических расплавах, так же как растворение воды, происходит в две стадии. На первой в расплаве появляется молекулярная или свободная CO_2 . На второй свободная углекислота взаимодействует с компонентами силикатного расплава, образуя карбонатные формы. В качестве возможного варианта взаимодействия можно рассмотреть следующие реакции:



Равновесия этих реакций сдвинуты в левую сторону, и при низких концентрациях оксидов металла в расплаве карбонатная форма углекислоты практически отсутствует. В ряду составов от риолита до натриевого мелилита она появляется в расплаве альбита и преобладает в расплавах нефелина и мелилита (рис. 16.1). В отсутствие ионов CO_3^{2-} растворимость CO_2 в расплаве пропорциональна давлению (рис. 16.2). Вода и углекислота в этих условиях ведут себя как независимые компоненты и их растворимость в расплаве является функцией их фугитивности (рис. 16.3). Это во многом определяет поведение данных компонентов в магматических процессах и их влияние на температуры плавления и кристаллизации (рис. 16.4).

Рис. 16.1. Спектры ЯМР ^{13}C с вращением под магическим углом стекол системы $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ [Blank, Brooker, 1994]

1 – риолит, 2 – альбит, 3 – жадеит, 4 – нефелин, 5 – содаметелит

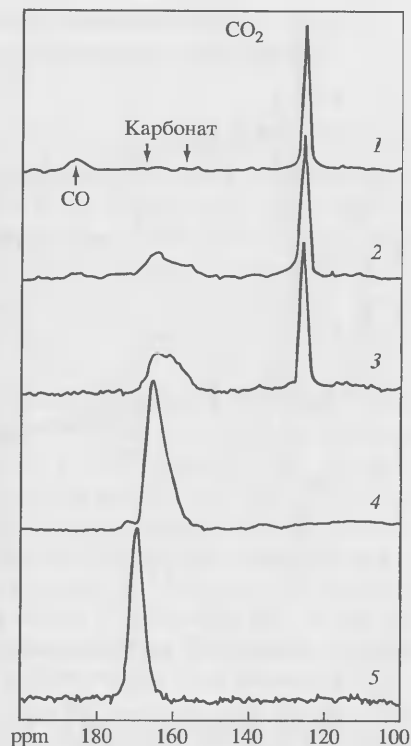
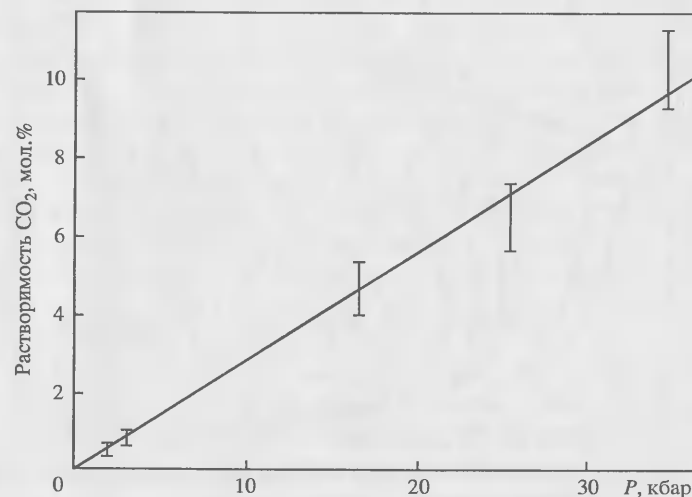


Рис. 16.2. Зависимость растворимости CO_2 в расплаве альбит-кремнезем от давления при температуре 1250 – 1350 °C [Кадик и др., 1981]



16.2. Фазовые равновесия в силикатно-карбонатных системах

Фазовые равновесия в силикатно-карбонатных системах во многом отражают особенности взаимодействия силикатов и карбонатов, их взаимное влияние на структуру расплава, температуру ликвидуса и взаимную растворимость этих компонентов в расплаве. Анализ фазовых равновесий в силикатно-карбонатных системах уместно начать с простейшей системы $\text{CaCO}_3\text{--Ca}_2\text{SiO}_4$ (рис. 16.5). В этой системе образуется неустойчивое соединение $2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$, которое плавится инконгруэнтно. Выше линии ликвидуса наблюдается полная взаимная растворимость компонентов. В системе имеется эвтектика состава 32 мас.% Ca_2SiO_4 · 68 мас.% CaCO_3 . Аналогичный характер фазовых отношений наблюдается в системе $\text{CaCO}_3\text{--NaAlSiO}_4$ (рис. 16.6). Здесь также существует неустойчивое силикатно-карбонатное соединение $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$. Эвтектика в системе кальцит–нефелин сдвинута в сторону силикатного компонента и имеет состав 35 мас.% CaCO_3 и 65 мас.% NaAlSiO_4 . Выше ликвидуса критические явления в системе отсутствуют.

Фазовые отношения в системе $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2\text{--CO}_2$ более сложны. Проекция поверхности ликвидуса на плоскость $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ приведена на рис. 16.7. Здесь так же, как и в двух предыдущих системах, наблюдаются эвтектические фазовые отношения между компонентами, но в областях, примыкающих к вершинам Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 , они осложнены образованием твердых растворов $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SiO}_3$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Диаграмма фазовых равновесий в четверной системе $\text{CaCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaAlSiO}_4\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ представлена на рис. 16.8. И в этой сложной системе имеется тройная эвтектика с содержанием 17.3 мас.% NaAlSiO_4 , 32.3 мас.% CaCO_3 и 50.4 мас.% Na_2SiO_3 . В частных разрезах $\text{CaCO}_3\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaAlSiO}_4$ присутствуют химические соединения алюмосиликатов с карбонатами: $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, которые образуют между собой две области ограниченных твердых растворов.

Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{CO}_3$, приведенная в работе [Koster van Groos, Willie, 1968] (рис. 16.9), вызывает у нас большие сомнения. Ее некорректность следует из правила фаз. Если данная система бинарная, то в ней не может быть поля с четырехфазным равновесием. Если же система четырехкомпонентная, то на диаграмме должны присутствовать

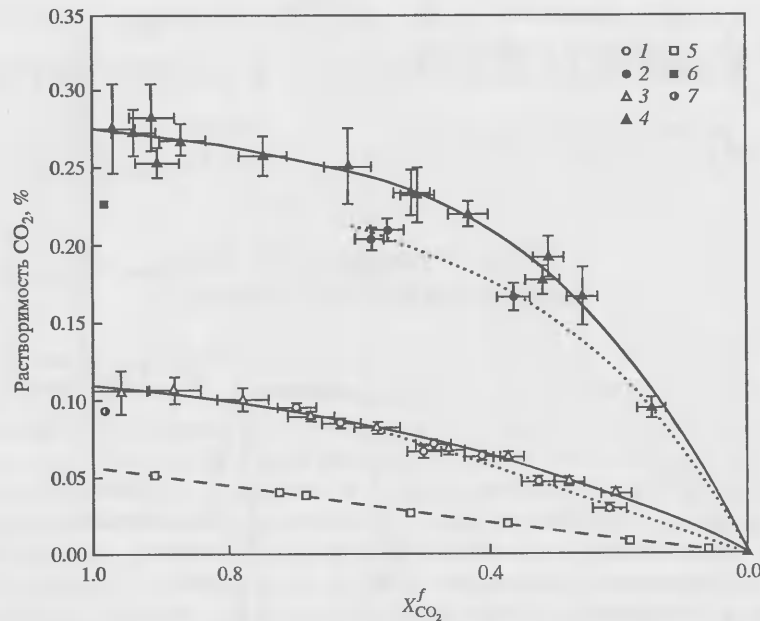


Рис. 16.3. Зависимость растворимости углекислоты от ее парциального давления во флюидной фазе при различных давлениях и температурах [Tamic et al., 2000]

1 – 800 °C, 200 МПа; 2 – 800 °C, 500 МПа; 3 – 1100 °C, 200 МПа; 4 – 1100 °C, 500 МПа; 5 – 850 °C, 75 МПа; 6 – 1100 °C, 200 МПа; 7 – 1100 °C, 500 МПа

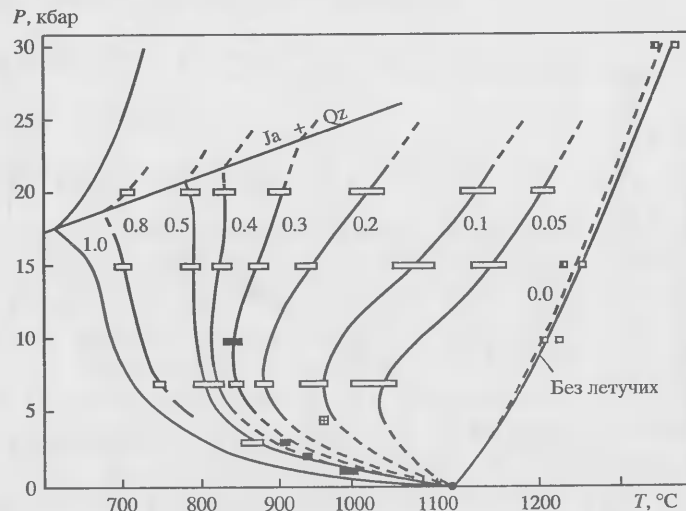


Рис. 16.4. Кривые плавления (солидуса) альбита как функции состава флюида ($\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$) [Кадик, Эгглер, 1976]

Числа на кривых – доля воды во флюиде

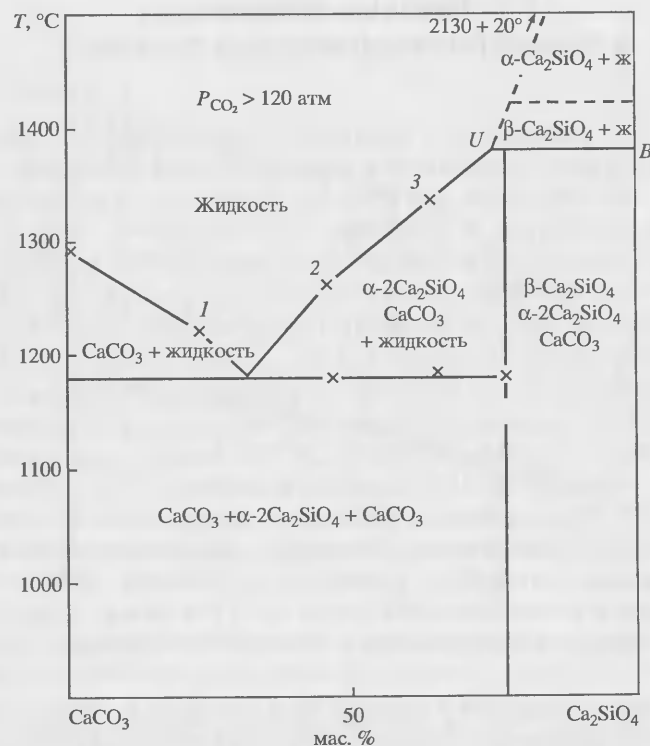


Рис. 16.5. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{CaCO}_3\text{--Ca}_2\text{SiO}_4$ [Эйтель, 1962]

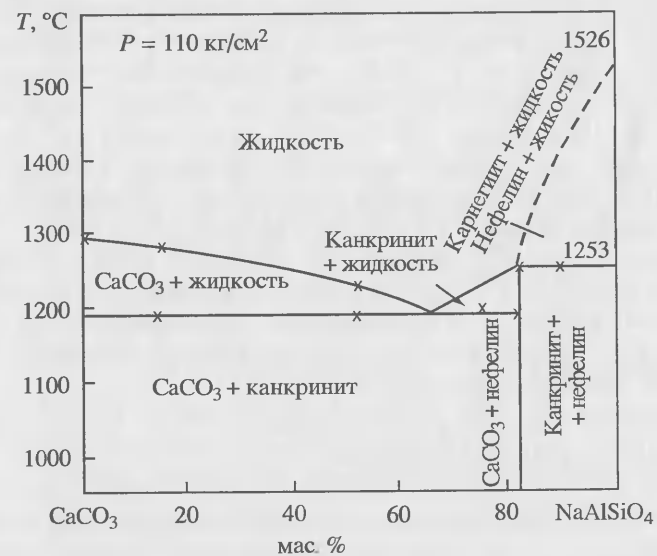


Рис. 16.6. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{CaCO}_3\text{--NaAlSiO}_4$ [Эйтель, 1962]

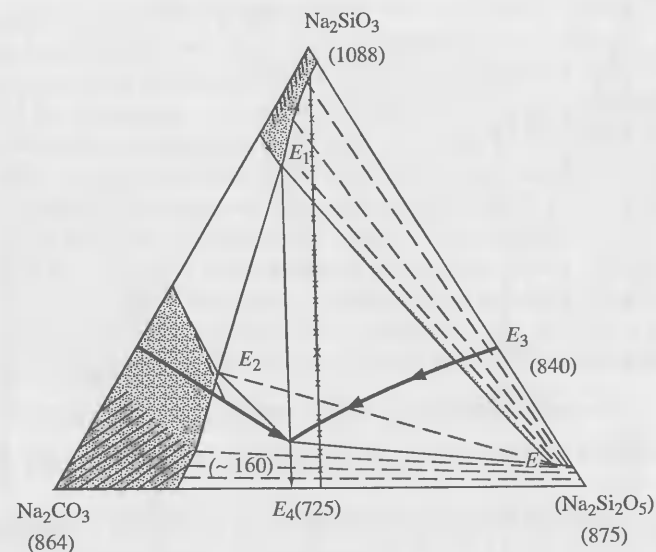


Рис. 16.7. Проекция поверхности ликвидуса в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [Эйтель, 1962]

Заштрихованы области твердых растворов

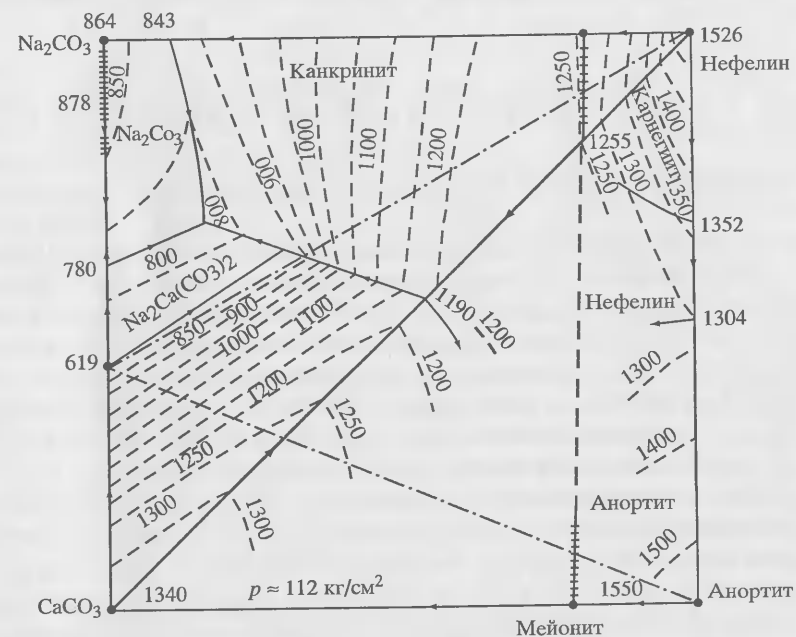


Рис. 16.8. Проекция поверхности ликвидуса в системе $\text{CaCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaAlSiO}_4\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ при давлении 112 бар [Эйтель, 1962]

Области твердых растворов в разрезах мейонит-канкринит и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ ограничены штрих-пунктирной линией

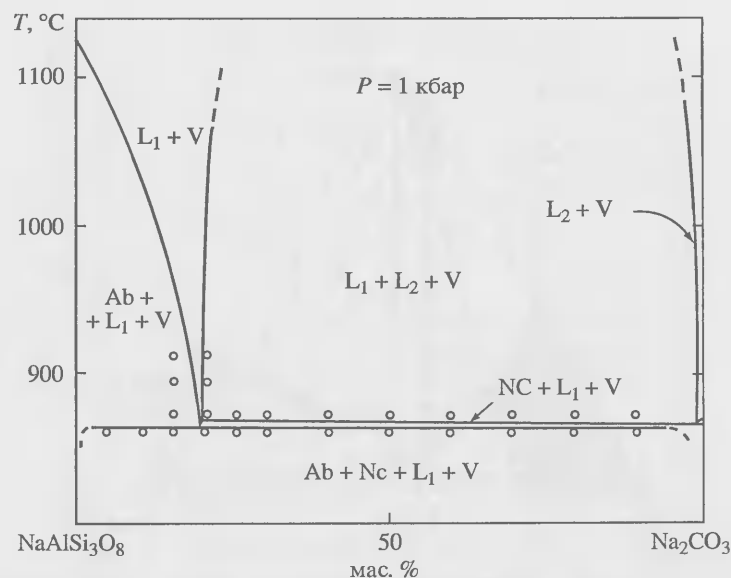


Рис. 16.9. Диаграмма фазовых равновесий в разрезе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – Na_2CO_3 при давлении 1 кбар по данным [Koster van Groos, Willie, 1968]

Ab – альбит, NC – карбонат натрия, L_1 – карбонатный расплав, L_2 – силикатный расплав, V – газовая фаза

фазы, которые образуются при взаимодействии альбита с карбонатом натрия



Появление нефелина должно привести к снижению температуры плавления силикатного компонента за счет образования эвтектической смеси NaAlSiO_4 – Na_2CO_3 . В результате этого температура солидуса должна понизиться минимум до 843 °C, а учитывая, что в системе появляется компонент $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, она может понизиться до 725 °C. Полным диссонансом в сравнении с диаграммами, приведенными на рис. 16.5–16.8, является наличие в этой системе широкой области несмесимости силикатного и карбонатного расплавов. Некорректность результатов, полученных Костером ван Гроосом и Уилли обусловлена тем, что использованный авторами закалочный метод не пригоден для изучения фазовых равновесий в системах, один из компонентов которых не способен переходить в стеклообразное состояние и при закалке полностью раскристаллизовывается. В этих условиях расплав, состоящий из силикатного и карбонатного компонентов, при закалке образует силикатное стекло, насыщенное

кристаллами карбоната натрия и поле $\text{Ab} + \text{NC} + L_1 + V$ в действительности может иметь следующий состав: $\text{Ab} + L_1 + V$.

Очень важной особенностью взаимоотношений между силикатным и карбонатным компонентами, установленной при изучении фазовых равновесий в "сухих" условиях, является способность этих компонентов образовывать двойные соединения типа канкринита и твердые растворы, например, как в системе Na_2O – SiO_2 – CO_2 . Это свидетельствует о структурной совместимости карбонатных и силикатных компонентов в твердом состоянии и вызывает большие сомнения по поводу их взаимной "антипатии" в жидком состоянии, которая по данным работы [Koster van Groos, Willie, 1968] приводит к расслаиванию расплава.

16.3. Силикатно-карбонатные системы с водой

Диаграммы фазовых равновесий в системах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – CaCO_3 и CaCO_3 – H_2O приведены на рис. 16.10 и 16.11. В области температур до 1000 °C в первой системе наблюдаются простые эвтектические отношения с конгруэнтно плавящимися соединениями. Взаимная растворимость компонентов в эвтектической точке составляет ~45 мас.% CaCO_3 в расплаве $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Во второй системе эвтектика CaCO_3 – H_2O находится ниже 0 °C и ее состав определяется растворимостью CaCO_3 в воде при низких температурах. Выше температуры ликвидуса CaCO_3 и H_2O смешиваются в любых пропорциях.

Более сложные фазовые отношения наблюдаются в системе Na_2CO_3 – H_2O (рис. 16.12). Эта система относится к системам второго PQ-типа, в которых существуют две критические точки P и Q. Растворимость Na_2CO_3 в воде имеет сложную зависимость от давления, и выше второй критической точки в ней реализуются два варианта двухфазных равновесий: в зависимости от состава кристаллы Na_2CO_3 могут находиться в равновесии с флюидной фазой, обогащенной H_2O , или с расплавом Na_2CO_3 – H_2O (см. рис. 16.12). Важно отметить, что растворимость Na_2CO_3 в воде при давлении ниже 150 МПа с повышением температуры падает и при температуре выше 500 °C стремится к нулю [Равич, 1974]. Соответственно, незначительным будет и влияние воды на температуру плавления Na_2CO_3 . В связи с этим диаграмма фазовых отношений в системе Na_2CO_3 – H_2O , приведенная в работе [Koster van Groos, Willie, 1968], также является некорректной. Более того, нам представляется, что закалочный метод для изучения фазовых равновесий в системах с обратной зависимостью растворимости от температуры вообще не пригоден.

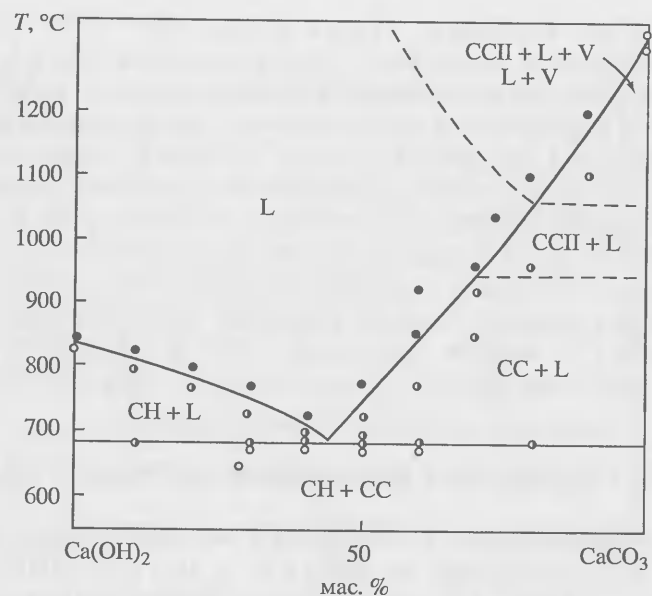


Рис. 16.10. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--CaCO}_3$

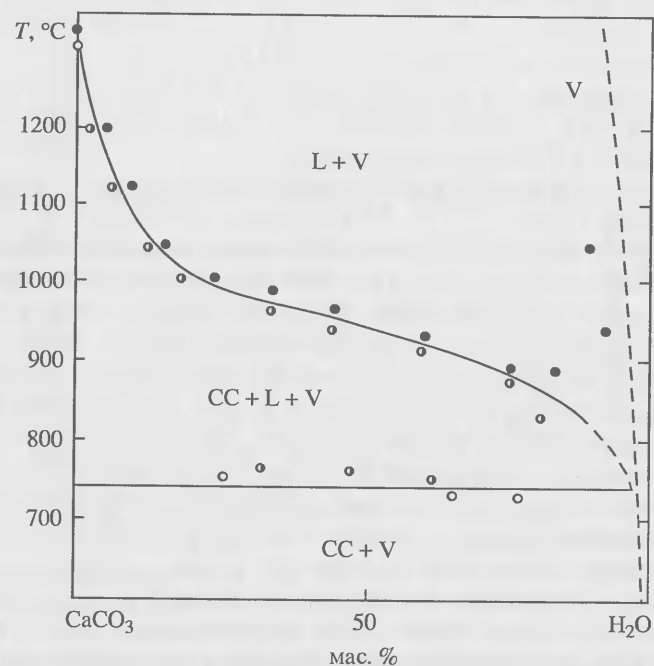


Рис. 16.11. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$

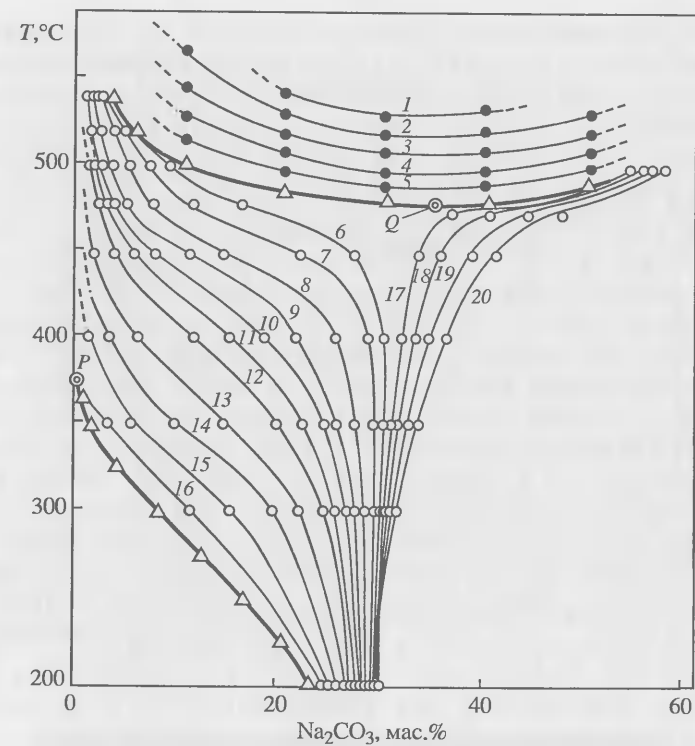
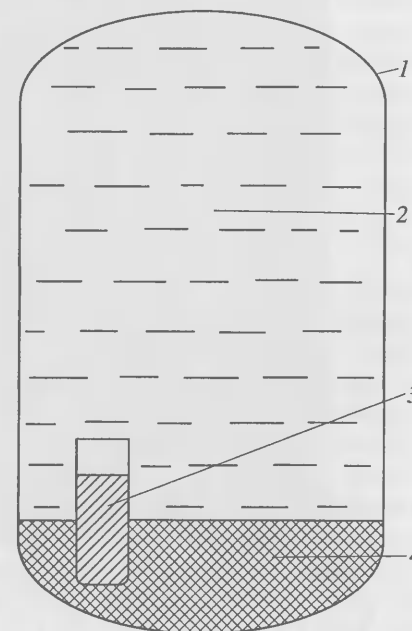


Рис. 16.12. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$

$T = 2100$ (1), 2000 (2), 1900 (3), 1800 (4), 1700 (5), 1550 (6), 1500 (7), 1400 (8), 1300 (9), 1200 (10), 1100 (11), 1000 (12), 800 (13), 600 (14), 400 (15), 200 (16), 1650 (17), 1700 (18), 1800 (19), 1900 (20)

Рис. 16.13. Схема опытов с раздельным размещением альбитового и карбонатного компонентов шихты

1 – большая ампула; 2 – флюид; 3 – пробирка с порошком альбита; 4 – порошок карбоната натрия



Эти же замечания можно высказать и по отношению к системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Для оценки корректности фазовых равновесий в этой системе мы повторно провели экспериментальное изучение фазовых равновесий в сечении $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--}20 \text{ мас.}\% \text{ H}_2\text{O}$ при температурах 600–800 °С и общем давлении 100 МПа. Для разделения фаз, образующихся в условиях опыта, и продуктов, выпадающих в процессе закалки, мы поместили порошок альбитового стекла в открытую пробирку, находящуюся внутри ампулы, а порошок карбоната натрия – на дно ампулы (рис. 16.13). В этих условиях образование силикатно-карбонатного расплава происходило только в пробирке, а необходимый для этого карбонат натрия поступал в нее из флюида. Основная масса продуктов закалки выпадала из флюида и осаждалась на дне ампулы, где мог оставаться не перешедший в раствор и в расплав избыток карбоната натрия. Силикатно-карбонатный расплав, образовавшийся в пробирке, после закалки содержал фазы, появившиеся в условиях опыта и те, которые выделились из расплава при его быстром охлаждении.

Полученная нами диаграмма фазовых равновесий приведена на рис. 16.14, а на рис. 16.15 и 16.16 – фотографии продуктов двух опытов: 60% $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – 40% Na_2CO_3 и 30% $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – 70% Na_2CO_3 , выполненных при температуре 800 °С и давлении 100 МПа. В первом опыте получено прозрачное силикатное стекло со сноповидными сростками кристаллов нахколита. Текстура, которую мы видим на фотографии, не позволяет утверждать, что она получена при закалке двух несмешивающихся жидкостей. Во втором опыте после закалки образовался карбонатный спек. После его выщелачивания водой внутри спека был обнаружен скелет, состоящий из шариков силикатного стекла, диаметром 20–30 мкм, соединенных круглыми перемычками длиной до 20 мкм, диаметром 1–3 мкм (см. рис. 16.16). Важной особенностью этой конструкции является характер сопряжения сферических и цилиндрических элементов. Наличие резкого излома при переходе от перемычки к шарiku стекла служит однозначным критерием того, что она возникла не в расплавленном, а в твердом состоянии. В противном случае переходы от цилиндрических к сферическим поверхностям были бы плавными и без изломов. Такая конструкция могла образоваться только в процессе закалки гомогенного карбонатно-силикатного расплава при температуре ниже точки кристаллизации карбоната натрия, когда растворенный в карбонатном расплаве силикат выделялся из него, мгновенно превращаясь в стекло. На рис. 16.17 приведена фотография продуктов закалки системы 60% $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – 40% Na_2CO_3 , полученных по традиционной

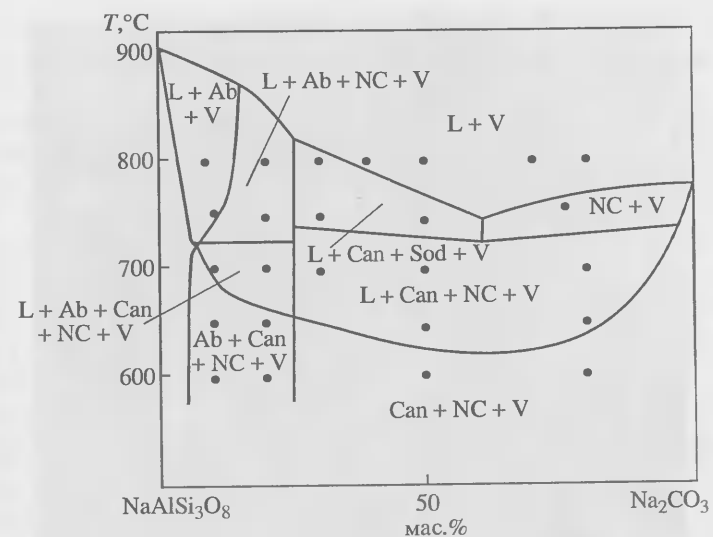


Рис. 16.14. Фазовые равновесия в разрезе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--}20\% \text{ H}_2\text{O}$
Ab – альбит, NC – карбонат натрия, Can. – канкринит, Sod – содалит, L – расплав, V – газовая фаза

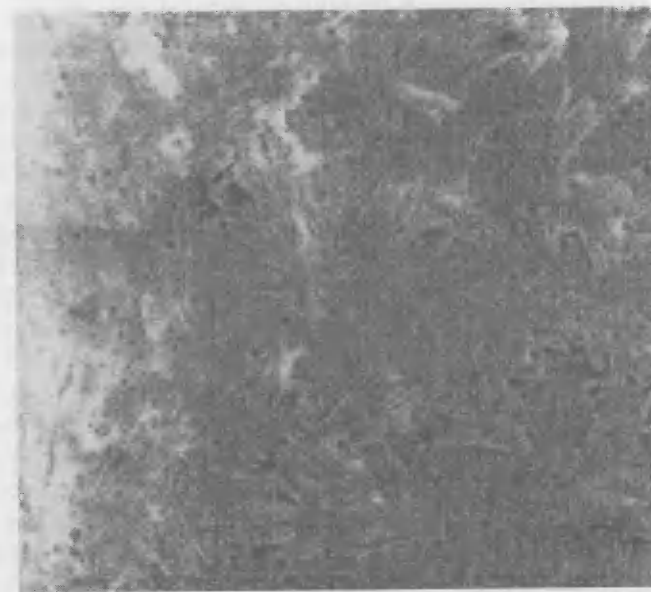


Рис. 16.15. Силикатное стекло с кристаллами нахколита (800 °С, 100 МПа), увел. 270

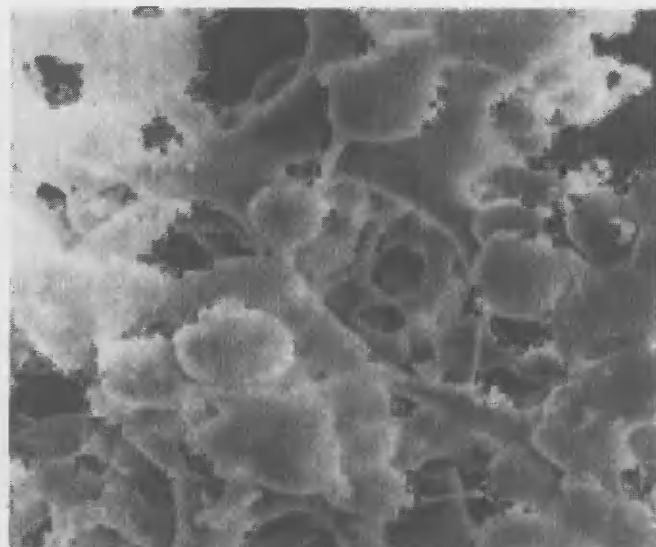


Рис. 16.16. Скелет из шариков силикатного стекла, соединенных перемычками (800 °C, 100 МПа), увел. 740

методике, когда смесь порошков альбита и карбоната натрия помещали на дно ампулы. Нетрудно видеть, что в этом случае текстура продуктов закалки действительно допускает вывод о наличии двух несмешивающихся жидких фаз.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований в более сложных системах, моделирующих составы карбонатных расплавов. При анализе таких работ прежде всего обращает на себя внимание оригинальная форма графического отображения фазовых отношений. Составы, с которыми работали авторы содержали до 60 мас. % карбоната, а на диаграммах фазовых отношений карбонатная координата отсутствует и результаты опытов отображаются на тройных диаграммах с вершинами ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$)-(Na₂O + K₂O)-(CaO + MgO + FeO). Естественно, что точки, нанесенные на такую диаграмму, не отражают фазового состава продуктов, что неизбежно приводит к неправильной интерпретации полученных результатов и расслаивание обнаруживается там, где его принципиально не должно быть. Это можно наглядно показать на примере опытов Фристана и Гамильтона [Freestone, Hamilton, 1980]. Они изучали область образования двух жидких фаз при взаимодействии щелочно-карбонатных расплавов с расплавами фonoлита и нефелинита при температурах 900–1250 °C и давлении 0.7–7.6 кбар. Диаграмма фазовых равновесий, построенная

Таблица 16.1

Составы исходных смесей в опытах Фристана и Гамильтона, мас. %
[Freestone, Hamilton, 1980]

№ опыта	Композиция	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
FH4	N ₈₅ CN ₁₅	35.64	0.78	13.22	5.45	2.48
FH13	N ₂₀ CN ₈₀	8.39	0.18	3.17	1.28	0.46
FH17	P ₇₀ CN ₃₀	39.12	0.65	13.92	2.85	1.11
FH18	N ₇₀ CN ₃₀	29.35	0.64	10.88	4.49	1.60
FH19	P ₅₀ CN ₅₀	26.44	0.46	9.94	2.04	0.79
FH20	N ₅₀ CC ₅₀	20.96	0.46	7.78	3.20	1.14
FH21	P ₅₀ CN ₅₀	26.44	0.46	9.94	2.04	0.79
FH22	N ₅₀ CC ₅₀	20.96	0.46	7.78	3.20	1.14
FH23	P ₅₀ CN ₅₀	27.44	0.46	9.94	2.04	0.79
FH24	N ₅₀ CC ₅₀	20.96	0.46	7.78	3.20	1.14
FH27	P ₅₀ CN ₅₀	27.44	0.46	9.94	2.04	0.79
FH29	P ₅₀ CN ₅₀	27.44	0.46	9.94	2.04	0.79
FH30	P ₅₀ CN ₅₀	27.44	0.46	9.94	2.04	0.79
FH31	P ₅₀ CN ₅₀	27.44	0.46	9.94	2.04	0.79
FH32	P ₅₀ CN ₅₀	26.13	0.46	9.47	2.04	0.79

№ опыта	Композиция	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂
FH4	N ₈₅ CN ₁₅	1.09	11.76	13.73	5.46	7.97
FH13	N ₂₀ CN ₈₀	0.26	15.43	28.75	6.66	28.95
FH17	P ₇₀ CN ₃₀	0.32	6.98	17.45	5.94	10.72
FH18	N ₇₀ CN ₃₀	0.90	8.27	17.19	5.76	11.35
FH19	P ₅₀ CN ₅₀	0.22	9.68	20.00	6.62	17.87
FH20	N ₅₀ CC ₅₀	1.14	22.10	13.46	5.25	18.93
FH21	P ₅₀ CN ₅₀	0.72	9.68	20.00	6.62	17.87
FH22	N ₅₀ CC ₅₀	1.14	22.10	13.46	5.25	18.83
FH23	P ₅₀ CN ₅₀	0.72	9.68	20.00	6.62	17.87
FH24	N ₅₀ CC ₅₀	1.14	22.10	13.46	5.25	18.93
FH27	P ₅₀ CN ₅₀	0.72	9.68	20.00	6.62	17.87
FH29	P ₅₀ CN ₅₀	0.72	9.68	20.00	6.62	17.87
FH30	P ₅₀ CN ₅₀	0.72	9.68	20.00	6.62	17.87
FH31	P ₅₀ CN ₅₀	5.72	9.68	20.00	6.62	17.87
FH32	P ₅₀ CN ₅₀	10.21	9.33	19.05	6.30	17.02

Таблица 16.2

Составы силикатных (L_s) и карбонатных (L_c) расплавов в опытах Фристонна и Гамильтона, мас.% [Freestone, Hamilton, 1980]

№ опыта	Тип расплава	T , (°C)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
FH4	L_s	1100	44.18	0.84	13.34	7.20
	L_c		3.12	—	—	1.12
FH13	L_s	995	47.17	0.77	14.18	6.33
	L_c		1.19	0.17	0.08	0.79
FH17	L_s	1025	51.47	0.72	18.60	4.18
	L_c		—	—	—	1.85
FH18	L_s	1025	45.0	0.9	13.45	7.85
	L_c		—	—	—	1.8
FH19	L_s	1100	49.12	—	17.45	2.05
	L_c		1.3	—	—	0.82
FH20	L_s	1100	40.67	0.9	13.40	4.01
	L_c		6.4	—	0.7	1.52
FH21	L_s	1100	44.38	0.6	15.54	2.30
	L_c		1.1	—	—	0.20
FH22	L_s	1100	33.76	0.6	10.37	3.21
	L_c		6.25	—	0.6	0.94
FH23	L_s	1100	57.86	0.67	18.17	3.15
	L_c		0.7	—	—	1.38
FH24	L_s	1100	44.46	0.73	14.67	5.41
	L_c		4.5	—	0.4	2.30
FH27	L_s	900	53.13	0.76	17.66	3.09
	L_c		—	0.17	—	1.62
FH29	L_s	1250	44.30	0.58	15.52	0.17
	L_c		—	0.13	—	6.17
FH30	L_s	1250	41.80	0.55	14.55	2.29
	L_c		—	0.20	—	—
FH31	L_s	1100	45.80	0.61	16.09	0.02
	L_c		—	0.18	—	—
FH32	L_s	1100	41.26	0.53	15.97	0.03
	L_c		—	0.18	—	—

MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Остальные	Сумма	CO ₂
0.67	9.36	12.80	5.62	0.18	94.3	5.3
0.39	28.73	20.04	4.74	2.82	60.96	39.06
0.27	3.92	15.52	7.06	1.52	96.74	4.25
0.17	17.43	26.69	7.59	1.03	58.82	41.08
—	2.58	14.51	6.32	0.23	98.61	1.39
—	20.45	27.34	5.68	—	55.32	44.68
0.61	8.15	14.66	5.90	0.26	96.78	3.22
—	21.42	24.45	7.62	—	54.39	45.61
—	4.93	16.84	6.13	0.58	97.64	2.36
0.32	17.27	30.36	7.66	—	57.3	42.7
1.01	—	11.77	4.97	0.47	94.26	5.74
0.84	22.8	17.01	5.98	1.12	60.37	39.63
—	9.0	19.0	5.95	0.35	97.12	2.88
0.21	14.7	32.72	9.09	1.1	58.59	41.41
1.02	24.29	12.47	4.57	0.46	91.54	8.46
0.63	24.76	20.43	8.49	1.1	63.2	36.8
0.22	2.32	14.66	6.45	0.33	97.43	2.57
0.42	17.55	30.29	6.51	—	57.65	42.35
0.65	11.3	11.07	5.73	0.62	94.48	5.52
0.92	31.59	16.35	5.17	—	62.44	7.56
—	1.51	13.63	7.05	0.17	97.0	3.00
0.79	18.54	30.91	6.18	1.10	59.31	40.69
—	7.87	18.55	6.12	—	93.84	6.16
0.55	15.09	31.37	7.57	1.13	55.04	43.99
0.55	18.01	5.62	5.62	0.3	94.99	5.01
0.20	30.31	8.28	8.28	1.12	57.3	42.7
4.33	5.24	16.28	5.77	0.27	94.39	5.61
0.18	15.30	28.34	7.55	0.87	57.26	42.74
7.60	6.27	15.97	5.34	0.30	93.24	6.76
0.18	13.37	27.05	7.34	0.87	49.24	50.76

авторами, приведена на рис. 16.18. Составы исходных смесей приведены в табл. 16.1, а составы сосуществующих жидких фаз — в табл. 16.2. К сожалению, в них отсутствуют данные по содержанию CO₂, и мы определили их как разность 100% — $\Sigma_{\text{анализ}}$, где $\Sigma_{\text{анализ}}$ — сумма концентраций оксидов, приведенная в табл. 16.2. Понятно, что такой метод расчета имеет точность не более 2 абсолютных процентов, т.е., если $\Sigma_{\text{анализ}} = 95.6\%$, то рассчитанное содержание CO₂ равно $4.4 \pm 2.0\%$, но этой точности достаточно,

чтобы оценить корректность результатов, полученных в работе [Freestone, Hamilton, 1980].

Мы пересчитали содержания оксидов, приведенные в табл. 16.2, в мольные доли и определили число молей карбоната, связывая оксиды с эквивалентным количеством CO₂ до его полного израсходования. Оксиды связывали в последовательности K₂O, Na₂O, CaO, MgO, FeO. Оставшуюся сумму молей оксидов определяли как одну из трех координат тройной диаграммы.

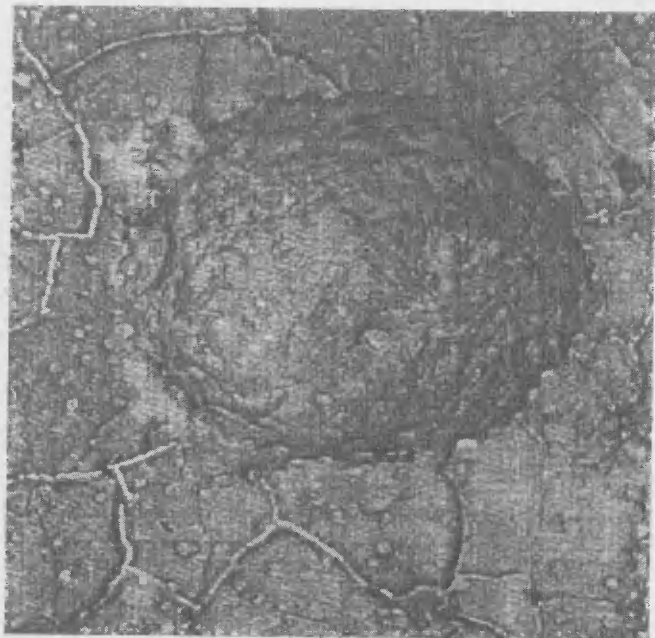


Рис. 16.17. Силикатное стекло со сферическими выделениями карбоната натрия (800 °С, 100 МПа), увел. 300

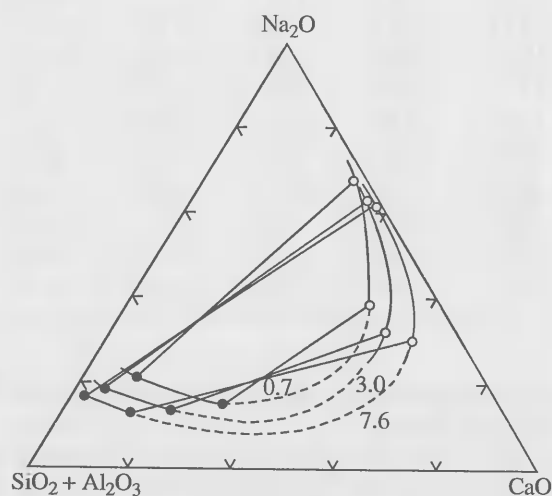


Рис. 16.18. Составы силикатных (светлые точки) и карбонатных (темные точки) расплавов, полученные в опытах Фристана и Гамильтона при температуре 1100 °С [Freestone, Hamilton, 1980]

Числа у кривых – давление в кбар

Таким образом были получены координаты точек составов сосуществующих расплавов на тройной диаграмме: $\Sigma(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)$ – $\Sigma\text{M}_x\text{CO}_3$ – $\Sigma\text{M}_x\text{O}$ (рис. 16.19).

При анализе этой диаграммы выявляется ряд противоречий. Во-первых, отсутствует какая-либо закономерность, связывающая составы исходных смесей с составами силикатных расплавов. Во-вторых, независимо от состава исходных смесей силикатные расплавы разного состава оказываются в равновесии с карбонатным расплавом, не содержащим растворенных силикатных компонентов. В-третьих, один и тот же исходный состав (точки 6, 8, 11, 12, 13) в одном случае дает чистый карбонатный расплав, в другом – расплав, содержащий до 19.5 мол.% силикатных компонентов, причем этот разброс нельзя объяснить влиянием температуры или давления. В-четвертых, растворимость карбонатов в силикатном расплаве не зависит от его состава, и следовательно, от величины отношения $\Sigma\text{M}_x\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$. В-пятых, точки составов "равновесных" карбонатных и силикатных расплавов образуют вытянутые области, длинные оси которых направлены перпендикулярно друг к другу. Все эти противоречия легко снимаются, если предположить, что карбонатные и силикатные составы возникли при закалке гомогенных расплавов и что чисто карбонатные составы представляют собой продукты кристаллизации карбонатов, выделившихся из этих расплавов в процессе закалки. Постоянная концентрация карбонатов в силикатных расплавах, равная 6 мол.%, является тем пределом, который сохраняется в расплаве после закалки.

При изучении силикатно-карбонатных систем возникает еще одна проблема. Распад гомогенного расплава происходит быстро и конечный его состав зависит от скорости закалки. Значит анализируемые составы силикатных и карбонатных расплавов не соответствуют составам, которые они имели до закалки, и их использование для построения диаграмм фазовых отношений может привести к ошибкам. Это хорошо видно на примере данных, приведенных в работах [Lee, Willie, 1996; Minaric, 1998]. Составы силикатно-карбонатных и карбонатно-силикатных расплавов из работы [Lee, Willie, 1996], нанесенные на диаграмму с карбонатной координатой, образуют два скопления закономерно распределенных точек (рис. 16.20). Карбонатные расплавы в работе [Minaric, 1998] не содержат каркасных оксидов SiO_2 и Al_2O_3 и состоят только из карбонатов и оксидов металлов, в том числе CaO . Очевидно, что существование таких агрессивных жидкостей в силикатно-карбонатных системах маловероятно.

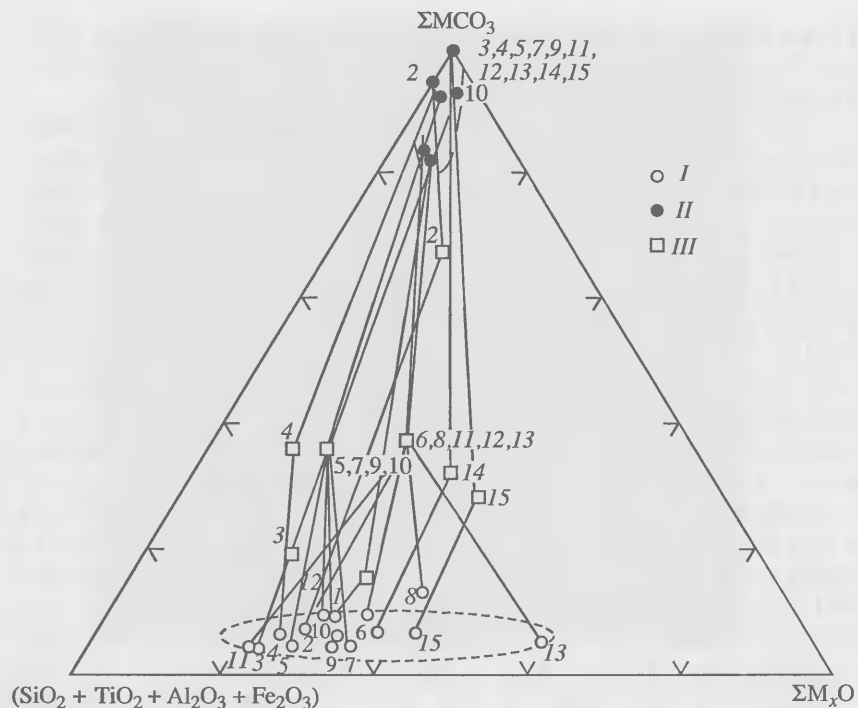


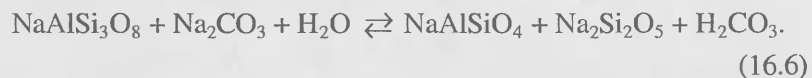
Рис. 16.19. Составы силикатных (I), карбонатных (II) расплавов и исходных смесей (III) по данным работы [Freestone, Hamilton, 1980]

Составы пересчитаны в молекулярные проценты и нанесены на диаграмму с карбонатной координатой. Штриховой линией выделена область составов силикатных и карбонатных расплавов

Одной из особенностей взаимодействия компонентов в силикатно-карбонатных системах с водой является гидролиз карбонатов, который сопровождается образованием гидроксидов щелочных и щелочноземельных элементов



Гидролиз приводит к созданию щелочной среды, в которой алюмосиликатные минералы разлагаются с образованием щелочных силикатов



Эту особенность карбонатов используют при синтезе кварца в гидротермальных карбонатных растворах, где кремнезем переносится в виде растворимых силикатов натрия. При избытке щелочей в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ из раствора может конден-

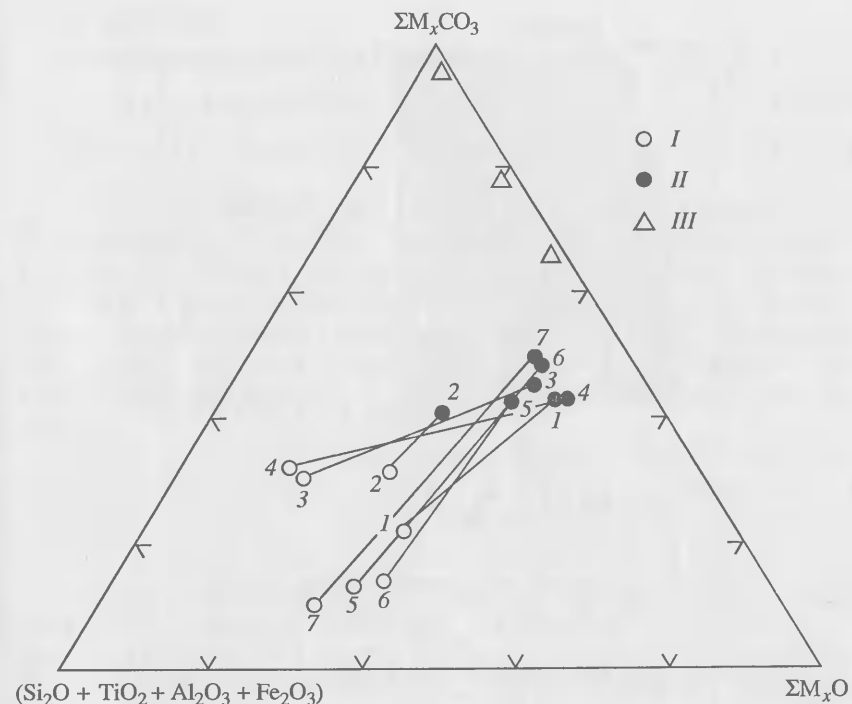


Рис. 16.20. Составы силикатных и карбонатных расплавов в опытах [Lee, Willie, 1996]

I — силикатные расплавы, II, III — карбонатные расплавы; 1 — 1450 °C, 2–4 — 1400 °C, 5–7 — 1350 °C [Minaric, 1998]

сироваться тяжелая жидкая фаза, обогащенная Na_2O и SiO_2 [Бутузов, Брятов, 1957]. При температуре 700 °C содержание H_2O в этой фазе падает до 28.5 мас.%, и в какой-то степени она становится аналогичной силикатному расплаву [Анфилов и др., 1972]. В силикатно-карбонатных системах с водой появление такой фазы можно рассматривать как расслаивание. Область несмешиваемости с участием щелочных флюидов была обнаружена нами в системе $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ [Анфилов и др., 1995]. Расслаивания в щелочно-карбонатно-силикатных системах с водой следует ожидать при давлениях свыше 1600 МПа, когда в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ возникают две фазы: водно-карбонатный флюид и карбонатно-водная жидкость (см. рис. 16.12).

Важную роль в магматических процессах с участием углекислоты и карбонатов играет кислотно-основное взаимодействие. Силикатные и силикатно-карбонатные расплавы являются оксидными системами и к ним в полной мере применимо

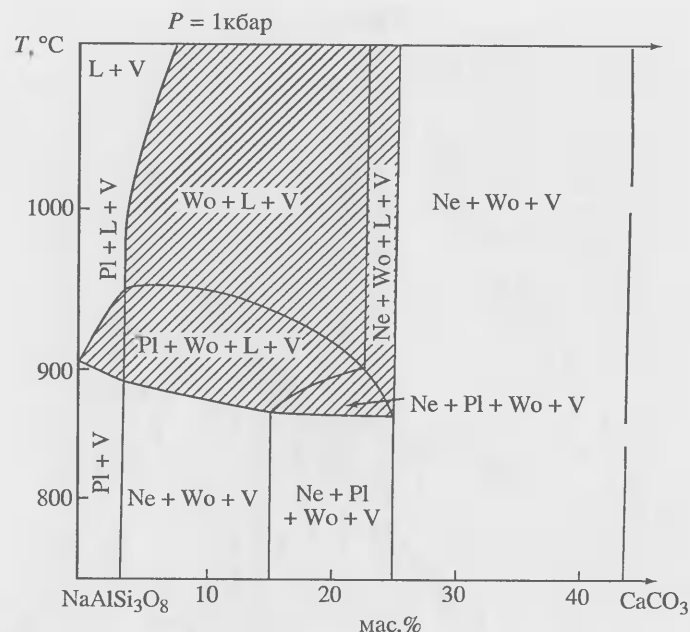
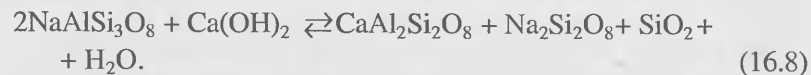
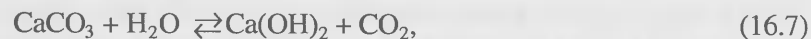


Рис. 16.21. Диаграмма фазовых равновесий в разрезе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при давлении 1 кбар по данным [Уилли, 1976]

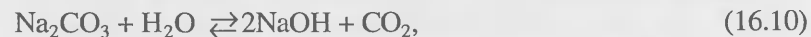
Pl – плагиоклаз, Wo – волластонит, Ne – нефелин, L – расплав, V – газовая фаза; содержание H_2O в исходной смеси 25 мас. %

определение кислот и оснований, приведенное в гл. 8. Особую роль карбонаты играют в процессах образования щелочных пород. Проблема генезиса щелочных пород заключается в необходимости перевода кварцсодержащих минеральных ассоциаций в бескварцевые фельдшпатоидные парагенезисы. Это возможно только, если в паре с карбонатами в процессах кислотно-основного взаимодействия участвует вода. Наиболее наглядно переход к фельдшпатоидным парагенезисам можно проиллюстрировать на примере фазовых равновесий в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ (см. рис. 16.21). При взаимодействии CaCO_3 с водой в системе протекают реакции



С увеличением содержания CaCO_3 происходят замена натрия на кальций в плагиоклазе, гидролиз карбоната натрия и образо-

вание нефелина



Избыточный кремнезем альбита связывается в волластонит или дисиликат натрия. Последний имеет высокую растворимость в водном флюиде и собственной фазы не образует. Реакции (16.6)–(16.11) отражают процесс кислотно-основного взаимодействия между силикатами, карбонатами и водой. Щелочной фон среды задается гидролизом карбонатов и переходом избыточного кремнезема из силикатного расплава во флюидную фазу.

Таким образом, поведение углекислоты в магматическом процессе существенно зависит от формы ее нахождения в расплаве. Углекислота в форме CO_2 выступает по отношению к магматическому расплаву как слабая кислота, и при высокой концентрации оксидов металлов она конкурирует с SiO_2 , переводя часть оксидов, связанную с кремнием, в карбонатную форму. Углекислота в форме карбонатов смещает минеральные парагенезисы, что приводит к кристаллизации фельдшпатоидов.

- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
- Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1127с.
- Алейников Ф.К., Паулавичус Р.Б., Парфенов В.Н. Применение ультратонких срезов для прямого электронно-микроскопического исследования тонкой структуры и процессов кристаллизации стекла // Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1965. С. 398–400.
- Андреев И.С., Аверьянов В.И. Структурные исследования натриево-силикатных стекол в области метастабильной ликвации // Там же. 1965. С. 94–97.
- Андреев И.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А. и др. Явление ликвации в стеклах. М.: Наука, 1974. 219 с.
- Андреев И.С., Порай-Кошиц Е.А. Химически неоднородное строение натриевоборосиликатных стекол // Докл. АН СССР. 1958. Т. 118, № 4. С. 735–737.
- Антипин Л.Н. Комплексообразование в бинарных расплавленных солях // Успехи химии. 1956. Т. 25, № 5. С. 632–642.
- Антонов Б.Д. Некоторые вопросы структуры расплавленных индивидуальных галогенидов щелочных металлов. 2. Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18, № 4. С. 722–728.
- Анфилов В.Н. Равновесная поликонденсация и строение силикатных расплавов // Геохимия. 1973. № 12. С. 1793–1800.
- Анфилов В.Н. Природа и петрографические критерии ликвации магматических расплавов // Там же. 1975. № 7. С. 1035–1042.
- Анфилов В.Н., Абрамов В.А., Коваленко В.Н., Огородова В.Я. Фазовые отношения в агпаитовой области системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при давлении 1000 кг/см^2 // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 4. С. 944–947.
- Анфилов В.Н., Анфилова Г.И., Бобылев И.Б., Зюзев Н.А. Формы нахождения фтора и хлора в силикатных расплавах // Геохимия. 1984. № 5. С. 751–756.
- Анфилов В.Н., Бобылев И.Б. Силикатные расплавы – расплавленные полиэлектролиты // Там же. 1980. № 9. С. 1298–1307.
- Анфилов В.Н., Бобылев И.Б. Термодинамический анализ растворения воды в силикатных расплавах // Там же. 1985. № 9. С. 1277–1285.
- Анфилов В.Н., Бобылев И.Б., Брагина Г.И. Кислотно-основные свойства силикатных расплавов и роль летучих компонентов в процессах кислотно-основного взаимодействия // Флюиды в магматических процессах. М.: Наука, 1982. С. 228–241.
- Анфилов В.Н., Бобылев И.Б., Быков В.Н. Вязкость силикатных расплавов // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10, № 3. С. 334–337.
- Анфилов В.Н., Бобылев И.Б., Быков В.Н. Строение силикатных расплавов // Там же. 1987. Т. 13, № 3. С. 328–333.
- Анфилов В.Н., Бобылев И.Б., Зюзев Н.А., Анфилова Г.И. Строение и свойства силикатно-галогенидных расплавов. М.: Наука, 1990. 109 с.
- Анфилов В.Н., Брагина Г.И., Бобылев И.Б. Криоскопия и строение расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 2. С. 209–212.
- Анфилов В.Н., Быков В.Н. Силикатные расплавы: Строение, термодинамика, физические свойства. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. 160 с.
- Анфилов В.Н., Волков А.Ю., Быков В.Н., Эрлих Э.Н. Ликвация в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ // Урал. минерал. сб. 1995. № 5. С. 270–278.
- Анфилов В.Н., Дымкин А.М., Бобылев И.Б. Явления несмешиваемости в силикатных расплавах // Исследования структуры магматических расплавов. Свердловск, 1981. С. 3–15.
- Анфилов В.Н., Кадик А.Л. О механизме растворения воды в силикатном расплаве с позиций равновесной поликонденсации // Геохимия. 1973. № 9. С. 1396–1401.
- Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия. 1974. 351 с.
- Армюк Б.И. Вычисление термохимических данных силикатов // Исследования в области химии силикатов и окислов. М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1965. С. 198–203.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Беляев А.И., Жемчужина Е.Л., Фирсанова Л.А. Физическая химия расплавленных солей. М.: Metallurgizdat, 1957. 359 с.
- Беляев И.Н. Расслаивание в неорганических системах // Успехи химии. 1960. Т. 29, № 7. С. 809–812.
- Бернал Дж.Д. О структуре жидкости // Рост кристаллов. М.: Наука, 1965. Т. 5. С. 149–162.
- Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986. 350 с.
- Блюм Г., Бокрис Дж.О'М. Строение ионных жидкостей // Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966. С. 7–75.
- Бобович Л.С., Гири О.Л., Тулуб Т.М. Об одной возможной интерпретации колебательных спектров силикатных стекол // Докл. АН СССР. 1955. Т. 105, № 1. С. 61–64.
- Бобылев И.Б., Анфилов В.Н. Электропроводность и строение расплавов в системе $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 2. С. 213–218.

- Бобылев И.Б., Анфилов В.Н. Метод расчета среднего состава структурных единиц и некоторых физико-химических свойств силикатных расплавов и стекол // Геохимия. 1980а. № 7. С. 958–964.
- Бобылев И.Б., Анфилов В.Н. Связь термохимических констант силикатов с полимерными равновесиями в расплавах // Там же. 1980б. № 11. С. 1750–1760.
- Бобылев И.Б., Анфилов В.Н. Особенности кристаллизации силикатных расплавов и расчет кривых ликвидуса в бинарных системах // Исследование структуры магматических расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1981. С. 52–61.
- Бобылев И.Б., Анфилов В.Н. Метод расчета плотности расплавленных шлаков // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 4. С. 37–44.
- Бобылев И.Б., Анфилов В.Н. Расчет концентраций оксидов металлов в свободной форме и структурных параметров многокомпонентных силикатных расплавов // Там же. 1986а. № 2. С. 23–27.
- Бобылев И.Б., Анфилов В.Н. Принципы термодинамики силикатных расплавов // Геохимия. 1986б. № 8. С. 1059–1072.
- Бобылев И.Б., Анфилова Г.И., Анфилов В.Н. Влияние СаО на низкотемпературную несмесимость расплавов системы лейцит-фаялит-кремнезем // Там же. 1987а. № 6. С. 787–797.
- Бобылев И.Б., Анфилов В.Н., Зюзева Н.Л., Березикова О.А. Влияние катионов на расслаивание силикатно-солевых расплавов // Физика и химия стекла. 1985. № 6. С. 802–808.
- Бобылев И.Б., Анфилов В.Н., Зюзева Н.Л., Брагина Г.И. Вязкость силикатных расплавов // Там же. 1980. Т. 6, № 4. С. 401–407.
- Бобылев И.Б., Быков В.Н., Анфилов В.Н. Распределение катионов между силикатными полианионами различного строения по данным спектроскопии комбинационного строения // Геохимия. 1987б. № 5. С. 732–736.
- Бобылев И.Б., Зюзева Н.А., Анфилов В.Н. Определение среднего числа тетраэдров SiO_4 в полимерных комплексах расплавленных силикатов щелочных металлов // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11, № 5. С. 530–535.
- Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ. 1960. 357 с.
- Бондарь А.М., Михайлова Н.М. Протонный магнитный резонанс в вулканических стеклах // Перлиты. М.: Наука, 1981. С. 153–165.
- Ботвинкин О.К. Физическая химия силикатов. М.: Промстройиздат, 1955. 288 с.
- Бузузов В.П., Брятов Л.В. Исследование фазовых равновесий части системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ при высоких температурах и давлениях // Кристаллография. 1957. Т. 2, № 5. С. 670–675.
- Брагина Г.И., Анфилов В.Н. Фазовые отношения в стеклообразующих системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3, № 5. С. 476–479.
- Брянцев Б.А. Плотность расплавов системы $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O})$ // Журн. прикл. химии. 1968. Т. 36, № 10. С. 54–62.
- Быков В.Н., Анфилов В.Н., Бобылев И.Б., Березикова О.А. Структура щелочно-силикатных стекол по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света // Расплавы. 1990. № 2. С. 31–37.
- Быков В.Н., Анфилов В.Н., Кузнецов С.В. Структура алюмосиликатных расплавов по данным спектроскопии КР // Геохимия. 1996. № 4. С. 331–337.
- Быков В.Н., Анфилов В.Н., Хохряков А.А. ИК спектры излучения и строение растворов силикатных стекол в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 1987а. № 6. С. 93–96.
- Быков В.Н., Анфилов В.Н., Хохряков А.А., Березикова О.А. Высокотемпературное взаимодействие метафосфатов щелочных металлов с силикатными и солевыми расплавами // Там же. 1991б. № 2. С. 114–117.
- Быков В.Н., Бобылев И.Б., Анфилов В.Н. Спектры комбинационного рассеяния, структура и мольный объем стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1987. № 6. С. 854–859.
- Быков В.Н., Осипов А.А., Анфилов В.Н. Высокотемпературная установка для регистрации спектров комбинационного рассеяния расплавов // Расплавы. 1997. № 4. С. 28–31.
- Быков В.Н., Осипов А.А., Анфилов В.Н. Спектроскопия комбинационного рассеяния расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // Расплавы. 1998. № 6. С. 86–91.
- Быков В.Н., Хохряков А.А., Анфилов В.Н. Строение раствора $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2-\text{CsF}$ по данным высокотемпературной ИК спектроскопии // Там же. 1991б. № 3. С. 114–115.
- Валенков Н.Н., Порай-Кошиц Е.А. Физико-химические свойства системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ // Строение стекла. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 147–155.
- Ван Везер Дж.Р. Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 687 с.
- Варишал Б.Г. Химические аспекты ликвационных явлений в силикатных и алюмосиликатных расплавах // Исследования структуры магматических расплавов. Свердловск, 1981. С. 41–51.
- Варишал Б.Г. К вопросу о структурной модели силикатных стеклообразующих расплавов и стекол // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19, № 1. С. 3–13.
- Варятин У.Д., Маширов В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965. 458 с.
- Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 189 с.
- Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Наука, 1977. 440 с.
- Власов А.Г., Позубенков А.Ф., Севченко И.А. и др. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Л.: Химия, 1970. 344 с.
- Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наук. думка, 1977. 331 с.
- Волынец О.Н. О неоднородности составов в потоках и экструзиях кислых лав // Кислый вулканизм. Новосибирск, 1973.

- Воронков М.Г. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976. 413 с.
- Гаджиев С.Т., Присяжный В.Д. Электропроводность солевых расплавов в сильных электрических полях // Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев: Наук. думка, 1986. Вып. 1. С. 21–31.
- Галахов Ф.Я. Об областях субмикроликации на диаграммах состояния силикатных систем // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. № 5. С. 743–747.
- Галахов Ф.Я. Микроликация двухкомпонентных силикатных расплавов // Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1965. С. 113–114.
- Галахов Ф.Я., Аверьянов В.И., Вавилонова В.Т. Ликвация в силикатных системах с двумя оксидами-модификаторами // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 3. С. 279.
- Гаскелл Ф.Х. Структура простых стекол: Беспорядок или порядок – дебаты продолжаются // Там же. 1998. Т. 24, № 3. С. 266–277.
- Гиттинс Дж. Фельдшпатидные щелочные породы // Эволюция изверженных пород. М.: Мир, 1983. С. 344–380.
- Гребенищikov И.В., Фаворская Т.А. О химической стойкости стекла // Тр. ГОИ. 1931. Т. 7, № 72. С. 1–26.
- Делицин Л.М., Мелентьев Б.Н. Существование несмешивающихся жидкостей при высокой температуре в системе альбитовое стекло (Аб)–NaF–NaCl // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. № 6. С. 1141–1145.
- Делицин Л.М., Мелентьев Б.Н. Сосуществование жидких фаз при высоких температурах: Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{KCl}$ // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202, № 5. С. 1114–1116.
- Джейн Д.В. Колебательные спектры расплавленных солей // Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966. С. 398–425.
- Джрбабян Р.Т., Фаворская М.А. О шаровых образованиях в районе Пушкинского перевала (Армянская ССР) // Петрографические критерии ликвации в кислых лавах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 24–34.
- Дир У.Л., Хауи Р.А., Зуссман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1965. 319 с.
- Ершова З.П., Ольшанский Я.И. Равновесие несмешивающихся жидкостей в системах типа $\text{MeF}_2-\text{MeO}-\text{SiO}_x$ // Геохимия. 1957. № 3. С. 214–221.
- Есин О.А. Электролитическая природа жидких шлаков. Свердловск, 1946. 41 с.
- Есин О.А. Природа расплавленных металлургических шлаков // ЖВХО. 1971. Т. 16, № 5. С. 504–514.
- Есин О.А. О комплексных анионах в расплавленных шлаках // Строение и свойства металлургических расплавов. Свердловск, 1974. С. 76–90.
- Есин О.А. Распределение полимеров в двух и трехкомпонентных силикатных расплавах // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск, 1979. С. 4–27.
- Ефимов А.М. Колебательная спектроскопия стекла: Современное состояние и тенденция дальнейшего развития // Физика и химия стекла. 1996, № 4. С. 345–363.
- Жариков В.А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение. М.: Наука, 1969. Т. 1. 320 с.
- Жуховицкий А.А., Шварцман Л.Л. Физическая химия. М.: Металлургия, 1968.
- Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591 с.
- Зюева Н.А., Бобылев И.Б., Анфилов В.Н. Электропроводность расплавов систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_x-\text{NaCl}$ // Ежегодник Института геологии и геохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1980. С. 133–137.
- Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 575 с.
- Кадик А.Л., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических процессах. М.: Наука, 1971. 267 с.
- Кадик А.А., Шиобреева С.Н., Ахманова М.В. и др. Растворимость CO_2 в расплавах кислого состава на примере системы альбит кремнезем ($65 : 35$) // Геохимия. 1981. № 1. С. 63–70.
- Кадик А.А., Эгглер Д.Х. Режим воды и углекислоты при образовании и дегазации магм // Там же. 1976. № 8. С. 1167–1175.
- Кандельсон А.Л., Олемский А.И. Гигроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 333 с.
- Карпетян К.И. Шаровидные и ленточные обособления в трахипаритах Гегамского нагорья (Армянская ССР) // Петрографические критерии ликвации в кислых лавах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 12–23.
- Карпачев С.В., Сгромберг А.Г. Коэффициент внутреннего трения расплавленных солей KCl и MgCl_2 // Журн. общ. химии. 1935. Т. 5, № 5. С. 625–630.
- Качанова Л.Л., Федосеева Н.Л., Кучумова В.М. и др. Критические эмульсии как лиофильные коллоидные системы // Коллоид. журн. 1973. Т. 35, № 5. С. 838–842.
- Когарко Л.Н. Принцип полярности химической связи и его значение в геохимии магматизма // Геохимия. 1980. № 9. С. 1286–1297.
- Когарко Л.Л., Кригман Л.Д. Фазовые отношения в системе нефелин-флюид натрия // Там же. 1970. № 2. С. 162–168.
- Когарко Л.Л., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и природных магматических системах // Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1975. С. 49–68.
- Когарко Л.Л., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981. 126 с.
- Когарко Л.Л., Кригман Л.Д., Шарудило Н.С. Экспериментальные исследования влияния щелочности силикатного расплава на отделение фтора в газовую фазу // Геохимия. 1968. № 8. С. 948–956.
- Когарко Л.Л., Рябчиков И.Д. Особенности дифференциации богатых летучими щелочных магм // Там же. 1969. № 12. С. 1439–1450.

- Крачек Ф., Кларк С.П. Точки плавления и фазовые переходы в оксидных и силикатных системах при низком давлении // Справочник физических констант. М.: Мир, 1969. С. 283–300.
- Колесова В.А. К вопросу об интерпретации колебательных спектров силикатов и силикатных стекол // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1954. Т. 26, № 1. С. 124–127.
- Колесова В.А. Исследование инфракрасных спектров поглощения силикатных стекол, содержащих магний // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1, № 11. С. 2020–2025.
- Колесова В.А., Мальшиков А.Е. Исследование двухкомпонентных силикофосфатных и геманофосфатных стекол и кристаллов состава $P_2O_5-SiO_2$, $P_2O_5-GeO_2$ методом ИК-спектроскопии // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10, № 6. С. 643–647.
- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128, № 2. С. 383–386.
- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах // Исследование натурального и технического минералообразования. М.: Наука, 1966. С. 5–9.
- Короновский Н.В., Быков М.В., Сапарин Г.В., Слеув В.И. Микроликвация в кислых вулканических породах // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230, № 1. С. 190–193.
- Кригман Л.Д. Некоторые свойства фторидно-силикатных расплавов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6, № 10. С. 1843.
- Кудрявцев А.Б., Соболев А.А. Отстройка от теплового излучения при исследовании спектров комбинационного рассеяния света при температурах до 1950 К // Крат. сообщ. по физике. 1984. № 1. С. 17.
- Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия, 1969. 574 с.
- Кусабираки К., Сираиси Ю. Эмиссионная ИК-спектроскопия расплавленных систем $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ // Нихон киндзоку гаккаиси. 1981. Т. 45, № 9. С. 888–895. На яп. яз.
- Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 347 с.
- Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных оксидов. Л.: Наука, 1975. 296 с.
- Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Смирнов М.Б. Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов. Л.: Наука, 1985. 120 с.
- Лебедев А.А. О полиморфизме и отжиге стекол // Тр. ГОИ. 1921. Т. 2, № 10. С. 1–20.
- Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. М.: Наука, 1979. 200 с.
- Леви Г.Л., Данфорд М.Д. Дифракционные исследования структуры расплавленных солей // Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966. С. 301–318.
- Леви В.К. Вязкость кварцевых стекол // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 3. С. 258–278.

- Лесных Д.С., Гарматика Е.П. Растворимость в системах галогениды-карбонаты щелочных металлов // Журн. неорганической химии. 1967. Т. 12, № 6. С. 1397–1398.
- Либав Р. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 356 с.
- Лопатин Б.Л. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Наука, 1975. 293 с.
- Мазурин О.В. Стеклование. Л.: Наука, 1986. 158 с.
- Мазурин О.В. В защиту традиционного подхода к определению термина "стекло" // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17, № 3. С. 514–517.
- Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т. 1. Л.: Наука, 1973. 443 с.
- Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л.: Наука, 1977. Т. 3. Ч. 1. 586 с.
- Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т. 4. Ч. 1. Л.: Наука, 1980. 461 с.
- Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей. Киев: Наук. думка, 1974. 160 с.
- Марков Б.Ф., Делимарский Л.С. К вопросу об электролитической диссоциации расплавленных солей // Укр. хим. журн. 1953. Т. 19, № 3. С. 255–263.
- Мелентьев Б.Н., Делицын Л.М., Мелентьев Г.Б. Система альбитовое стекло – LiF // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175, № 1. С. 199–201.
- Мелентьев Б.Н. Взаимоотношения галогенидов с некоторыми силикатными и фосфатными расплавами // Проблемы минералогии и петрологии. Л.: Наука, 1972. С. 190–201.
- Маракушев А.А., Безмен Н.И. Термодинамика сульфидов и оксидов в связи с проблемами рудообразования. М.: Наука, 1972. 230 с.
- Маракушев А.А., Яковлева Е.Б. О происхождении перлитов // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1980. № 1. С. 3–17.
- Миргородский А.П., Павинич В.Ф., Лазарев А.Н. Колебательные спектры и динамика кристаллических решеток слоистых силикатов // Колебания окисных решеток. Л.: Наука, 1980. С. 37–71.
- Мухитдинова И.А., Януш О.В. Взаимодействие оксидов в стеклах натриево-силикатной системы по данным спектроскопии КР // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15, № 1. С. 34–44.
- Мюллер Р.Л. Электропроводность стеклообразных веществ. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 251 с.
- Наседкин В.В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 210 с.
- Наседкин В.В. Основные закономерности формирования месторождений водосодержащих стекол и пути их промышленного использования // Перлиты. М.: Наука, 1981. С. 17–42.
- Наумов Г.В., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Изд-во АН СССР, 1971. 239 с.

- Немилов С.В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 2. С. 129–148.
- Немилов С.В. К определению понятия "стеклообразное состояние" // Там же. 1991. Т. 17, № 3. С. 511–514.
- Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л., Керн Э.М. Структура расплавленных силикатов железа // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226, № 5. С. 1136–1139.
- Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1984. 160 с.
- Персиков Э.С. Экспериментальные исследования вязкости водонасыщенного гранитного расплава при высоких температурах и давлениях // Проблемы физики процессов магматизма и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1976. С. 92–123.
- Порай-Кошиц Е.А. Возможности и результаты рентгеновских методов исследования стеклообразных веществ // Строение стекла. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 30–43.
- Порай-Кошиц Е.А., Аверьянов В.И. О явлениях первичного и вторичного расслаивания в стеклах // Ликвационные явления в стеклах. Л.: Наука, 1969. С. 26–30.
- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 508 с.
- Пугин В.А., Хитаров Н.А. Петрохимические критерии расслаивания в базальт-дацитовых вариолитовых породах // Геохимия. 1984. № 1. С. 58–67.
- Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 151 с.
- Райт А.К. Дифракционные исследования стекол: первые 70 лет // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24, № 3. С. 218–265.
- Ребиндер П.А. Современные проблемы коллоидной химии // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, № 5. С. 527–538.
- Ребиндер П.А. Новые проблемы коллоидной химии // Вестн. АН СССР. 1955. № 2. С. 8–17.
- Решение совещания // Строение стекла. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 364.
- Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312 с.
- Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
- Рябин В.А., Остроумов М.А., Свитт Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 392 с.
- Рябов В.В. Ликвация в природных стеклах на примере траппов. Новосибирск: Наука, 1989. 224 с.
- Рябчиков Н.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава // Геохимия. 1963. № 3. С. 305–311.
- Силинг М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование. М.: Химия, 1988. 256 с.
- Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.
- Смирнов М.В., Степанов В.П. Поверхностное натяжение расплавленных солей LiCl–CsCl // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Свердловск, 1966. Вып. 3. С. 15–19.
- Смирнов М.В., Шабанов О.М., Хайменов А.П. Структура расплавленных солей. 1. Галогениды щелочных металлов // Электрохимия. 1966. Т. 2, № 11. С. 1240–1248.
- Смит Г.П. Электронные спектры поглощения расплавленных солей // Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966. С. 319–397.
- Соколов В.И., Попель С.И., Есин О.А. Плотность и мольный объем шлаков // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1970. № 2.
- Справочник по расплавленным солям. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 167 с.
- Степанов Б.И., Прима А.И. Колебательные спектры силикатов. I. Расчет частот и интенсивностей линий спектров силикатов // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 4, № 6. С. 734–749.
- Степанов Б.И., Прима А.И. Колебательные спектры силикатов. II. Интерпретация спектров стекол // Там же. 1958. Т. 4, № 6. С. 750–759.
- Сук Н.И. Экспериментальные исследования жидкостной несмешиваемости фторсодержащих фельдшпатоидных расплавов // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316, № 6. С. 1461–1465.
- Тарасов К.В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 255 с.
- Темкин М. Смеси расплавленных солей как ионные растворы // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20, № 1. С. 105–110.
- Тенфорд И. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
- Уилли П.Дж. Ассимиляция известняков // Щелочные породы. М.: Мир, 1976. С. 330–347.
- Уилли П.Дж., Таммла О.Ф. Система CaO–CO₂–H₂O и происхождение карбонатов // Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 66–125.
- Укше Е.Н. Строение и свойства расплавленных солей // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 2. С. 322–355.
- Уэйджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. М.: Мир, 1979. 552 с.
- Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
- Физико-химические свойства окислов / Под ред. Т.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
- Филиппович В.Н. О понятии микроликвации: Дискуссия // Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1965. С. 165.
- Филиппович В.Н., Калинина А.М. Кинетика кристаллизации дисиликата лития из простых и сложных стекол // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1970. Т. 6, № 2. С. 351–356.
- Флоринская В.А. Изучение строения стекла различными физическими методами // Там же. 1965. С. 13–22.

Фогель В.О. О микрогетерогенной структуре стекла // Там же. 1965. С. 108–112.

Фокс Т., Грант С., Ломек С. Вязкость полимеров и их концентрированных растворов // Реология. М.: Госхимиздат, 1962. С. 508–578.

Френкель Я.И. Избранные труды. Т. 3. М. – Л.: 1959. 428 с.

Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1973. 532 с.

Хохряков А.А., Комаров В.Е., Аревкова Э.О. Экспериментальная установка и методы регистрации ИК-эмиссионных спектров расплавленных солей // Высокотемпературная электрохимия: Электролиты: Кинетика. Свердловск, 1986. С. 68–72.

Чеботин В.Н., Баянкин С.Я. Октаэдрическая автокомплексная модель строения расплавленных солей // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 4. С. 507–511.

Шахматкин Б.А., Ведищева Н.М. Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24, № 3. С. 333–344.

Шварцман Л.А., Томилин И.А. Кислотно-основные свойства металлургических шлаков // Успехи химии. 1957. Т. 26, № 5. С. 554–567.

Шелудяков Л.Н. Состав, структура и вязкость галогенных силикатных и атомо-силикатных расплавов. Алма-Ата: Наука КазССР. 1980. 157 с.

Шишаков И.А. Вопросы структуры силикатных стекол. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 192 с.

Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 11. С. 1917–1918.

Штенгельмейер С.В. Вибрационный вискозиметр // Завод. лаб. 1968. Т. 34, № 6. С. 764–765.

Шульц М.М. Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и стеклам и учение Д.И. Менделеева о стеклообразном состоянии // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10, № 2. С. 129–138.

Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1971. 518 с.

Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1055 с.

Эпельбаум М.Б. О парциальном объеме структурных составляющих силикатных стекол и расплавов // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 1. С. 66–74.

Эпельбаум М.Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 255 с.

Эпельбаум М.Б., Салова Т.П., Завельский В.О., Янев И. Вода в вулканических стеклах. Черноголовка, 1991. 55 с.

Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С., Лютоев В.С. Диффузионное распределение компонентов в водно-альбитовом расплаве при ассимиляции минералов // Геохимия. 1978. № 2. С. 217–227.

Юринов Ю.В. Инфракрасные спектры кислородсодержащих анионов в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1973. 21 с.

Юшкин Н.П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы // Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. СПб.: Наука, 1995. С. 4–14.

Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г., Сагаловский Е.И. Ионные равновесия в двухфазной системе расплавленная соль-пар для галогенидов щелочных металлов // Ионные расплавы. Киев, 1976. Вып. 4. С. 43–53.

Abraham B.R., Davis M.V., Richardson F.D. Activities of manganese oxide in silicate melts // J. Iron and Steel Inst. 1960. Vol. 196, N 1. P. 82–89.

Anderson G.M. The calculated fugacity of water to 1000 °C and 1000 bars // Geochim. et cosmochim. acta. 1964. Vol. 28, N 5. P. 713–715.

Bartholomew R.F., Butler B.L., Hoover H.L., Wu C.K. Infrared spectra of a water-containing glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1980. N 9/10. P. 481–485.

Batik T., Olander A. The system $\text{CaSiO}_3\text{--CaF}_2$ // Acta chem. scand. 1965. Vol. 9, N 8. P. 1531–1539.

Bell R. J., Been P., Hibbins-Butter D.C. Localization of normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride // J. Phys. C. 1970. Vol. 3. P. 2111–2118.

Blank J.G., Brooker R.A. Experimental studies of carbon dioxide in silicate melts: solubility, specification, and stable carbon isotope behavior // Rev. Miner. 1994. Vol. 30: Volatiles in magmas. P. 157–186.

Bockris J. O'M. Viscosity and the structure of molten silicates // Proc. Roy. Soc. London A. 1956. Vol. 226, N 1167. P. 423–435.

Bockris J.O'M., Crook E.H., Bloom H., Richards N.E. The electric conductance of simple molten electrolytes // Ibid. 1960. Vol. 225. P. 558–578.

Bockris J.O'M., Lowe D.C. Viscosity and structure of molten silicates // Proc. Roy. Soc. 1954. Vol. A266, N 1167. P. 423–435.

Bockris J.O'M., Mackenzie J.D., Kitcloner J.A. Viscous flow in silica and binary liguid silicates // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol. 51. P. 1734–1743.

Bockris J.O'M., Mellors G.W. Electric conometance in liquid lead silicates and borates // J. Phys. Chem. 1956. Vol. 60, N 9. P. 1321–1328.

Bodsworth C. Activity of ferrous oxide in silicate melts // J. Iron and Steel Inst. 1959. Vol. 193, N 1. P. 13–24.

Bottinga Y., Richert P. G., Weill D.F. Calculation of the density and thermal expansion coefficient of silicate liquids // Bull. Miner. 1983. Vol. 106. P. 129–138.

Brandriss M.E., Stebbins J.F. Effect of temperature on the structures of silicate liquids: ^{29}Si NMR results // Geochim. et Cosmochim. acta. 1988. Vol. 52. P. 2659–2669.

Brawer I.A., White W.B. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 63, N 6. P. 2921–2932.

Breler S.E. The molecular-statistic theory of melting // Acta physicochim. URSS. 1933. Vol. 10, N 4. P. 491–512.

Buerger M.G. The structural nature of the mineralizer action of fluorine and hudroxyl // Amer. Miner. 1948. Vol. 33, N 11/12. P. 744–746.

- Burnham C.W. Water in magmas: A mixing model // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1975. Vol. 39. P. 1077–1084.
- Burnham C.W., Davis H.F. The role of H_2O in silicate melts. 2. Thermodynamic and phase relations in the system $NaAlSi_3O_8-H_2O$ to 10 kbars, 700 °C to 1100 °C // *Amer. J. Sci.* 1974. Vol. 274, N 8. P. 902–940.
- Carlson C.M., Eyring H., Ree T. Significant structures in liquids. 3. Partition function for fused salts // *Proc. Nat. Acad. Sci. US*. 1960. Vol. 46, N 3. P. 333–336.
- Charles R.J. Activities in Li_2O -, Na_2O - and K_2O-SiO_2 solutions // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. Vol. 50, N 12. P. 631–641.
- Currie K.L. Criterion for predicting liquid immiscibility in silicate melts // *Nature. Phys. Sci.* 1972. Vol. 240, N 99. P. 66–68.
- Dingwell D.B. Relaxation in silicate melts: Some application // *Rev. Miner.* 1995. Vol. 32. P. 21–66.
- Dixon J.L., Stolper M.E., Holloway J.R. An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids // *J. Petrol.* 1994. Vol. 35. P. 1–87.
- Domine F., Piriou B. Raman spectroscopic study of the $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ vitreous system: Distribution of silicon second neighbors // *Amer. Miner.* 1986. Vol. 71. P. 38–50.
- Dowty E. Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystals. I. Calculation of ideal silicate-aluminate-germanate structural units // *Phys. and Chem. Miner.* 1987. Vol. 14. P. 80–93.
- Dumas P., Corsef J., Carvalho W., Levy Y. Fluorine-doped vitreous silica analysis of fiber optics performed by vibrational spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids*. 1982. Vol. 47, N 2. P. 239–242.
- Dupree R., Holland D., McMillan P.W., Pettifer R.F. The structure of soda-silica glasses: A MAS NMR study // *Ibid.* 1984. Vol. 68. P. 399–410.
- Dupree R., Holland D., Mortuza M.G. The structure of binary alkali silicate glasses // *Ibid.* 1986. Vol. 81. P. 185–200.
- Eyring H., Ree T., Hirai N. Significant structures in the liquid state. 1 // *Proc. Nat. Acad. Sci. US*. 1958. Vol. 44, N 7. P. 683–688.
- Fernan I., Kohn S.C., Dupree R. A study of the structural role of water in hydrous silica glass using crosspolarization magic angle spinning NMR // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1987. Vol. 51, № 10. P. 2869–2874.
- Fernan I., Stebbins J.F. High-temperature ^{29}Si NMR investigation of solid and molten silicates // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. Vol. 112. P. 32–39.
- Flory P.J. Principles of polymer chemistry. N.Y.: Cornell Univ. press, 1973. 672 p.
- Freestone I.C., Hamilton D.L. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatite – an experimental study // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1980. Vol. 73, N 2. P. 105–118.
- Furukawa T., Fox K.E., White W.B. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 75, N 7. P. 3226–3237.
- Gaskell P.H. Vibrational spectra of simple silicate glasses // *Discuss. Faraday Soc.* 1970. N 50. P. 82–93.
- Goranson R.W. The solubility of water in granitic magmas // *Amer. J. Sci.* 1931. Vol. 22, N 8. P. 481–502.
- Grau A.E., Masson C.R. Densities and molar volumes of silicate melts // *Canad. Met. Quart.* 1976. Vol. 15, N 4. P. 367–374.
- Greig J.W. Immiscibility in silicate melts // *Amer. J. Sci. Ser. 5*. 1927a. Vol. 13, N 1. P. 1–44.
- Greig J.W. Immiscibility in silicate melts // *Ibid.* 1927b. Vol. 13, N 2. P. 133–154.
- Hagg G. The vitreous state // *J. Chem. Phys.* 1935. Vol. 3, N 1. P. 42–49.
- Havermans A.C.J., Stein H.N., Stevels J.M. Critical cooling rates in alkali silicate systems // *J. Non-Cryst. Solids*. 1970. Vol. 5. P. 66–69.
- Henry D.I., Mackinnon I.D.R., Chan I., Navrotsky A. Subliquidus glass-glass immiscibility along the albite-diopside join // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1983. Vol. 47. P. 277–282.
- Hess P.C. Thermodynamic mixing properties and the structure of silicate melts // *Rev. Miner.*, 1995. Vol. 32. P. 145–190.
- Hudeaki S., Gashell D.B. Cryoscopic studies in fluoride-oxide-silica systems // *Met. Trans. B*. 1976. Vol. 7, N 4. P. 559–566.
- Keller W.D., Pichett E.E. Hydroxyl and water in perlite from Superior, Arizona // *Amer. J. Sci.* 1954. V. 252. P. 87–98.
- Kinsey R.A., Kirkpatrick R.J., Hower J. et al. High resolution aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals // *Amer. Miner.* 1985. Vol. 70. P. 537–548.
- Kirkpatrick R.J., Smith K.A., Schramm S. et al. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals // *Annu. Rev. Earth and Planet. Sci.* 1985. Vol. 13. P. 29–47.
- Knoche R., Dingwell D.B., Seifert F.A., Webb S.L. Nonlinear properties of supercooled liquids in the Na_2O-SiO_2 system // *Chem. Geol.* 1994. Vol. 116. P. 1–16.
- Kohn S.C., Dupree R., Mortura M.G. The interaction between water and aluminosilicate magmas // *Chem. Geol.* 1992. Vol. 96, N 3. P. 399–409.
- Kohn S.C., Dupree R., Smith M.E. A multinuclear magnetic resonance study of the structure of hydrous albite glasses // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1989. N 11. P. 2925–2936.
- Koster van Groos A.F., Willie P.J. Liquid immiscibility in the join $NaAlSi_3O_8-Na_2CO_3-H_2O$ and its bearing on the genesis of carbonatites // *Amer. J. Sci.* 1968. Vol. 266, N 12. P. 932–967.
- Kumerlen J., Mervin L.H., Sebald A., Keppler H. Structural role of H_2O in sodium silicate glasses: results from ^{29}Si and 1H NMR spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96, N 15. P. 6405–6410.
- Kurkijan C.R., Russel L.E. Solubility of water in molten alkali silicates // *J. Soc. Glass. Technol.* 1958. Vol. 47. P. 143–151.
- Kushiro I. On the nature of silicate melt and the significance in magma genesis: Regularities in the shift of liquidus boundaries involving olivine, pyroxene and silica materials // *Amer. J. Sci.* 1975. Vol. 275. P. 411–431.

- Lacy E.D. A statistical model of polymerisation/depolymerisation relationships in silicate melts and glasses // *Phys. and Chem. Glasses*. 1965. Vol. 6, N 5. P. 171–180.
- Lee Y.E., Gaskell D.R. The densities and structures of melts in system CaO–FeO–SiO₂ // *Met. Trans.* 1974. Vol. 5. P. 853–889.
- Lee W.J., Willie P.J. Liquid immiscibility in join NaAlSi₃O₈–CaCO₃ to 2.5 GPa and origin of calciocarbonatite magmas // *J. Petrol.* 1996. N 5. P. 1125–1152.
- Levin E.M., Block C. Structural interpretation of immiscibility in oxide systems. Effect of alkalis and alumina in ternary systems // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1958. Vol. 41, N 2. P. 49–54.
- Lipmaa E., Magi M., Samoson A. et al. Structural studies of silicate by solid-state high-resolution ²⁹Si NMR // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102. P. 4889–4893.
- Liu S.B., Stebbins J.F., Schneider E., Pines A. Diffusive motion in alkali silicate melts: an NMR study at high temperature // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1988. Vol. 52. P. 527–538.
- Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates // *Amer. Miner.* 1954. Vol. 32. P. 92–96.
- Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ²⁹Si MAS–NMR // *J. Non-Cryst. Solids*. 1991. Vol. 127. P. 53–64.
- Masson C.R. An approach to the problem of ionic distribution in liquid silicates // *Proc. Roy. Soc. London A*. 1965. Vol. 287. P. 201–220.
- Masson C.R. Thermodynamics and constitution of silicate slags // *J. Iron and Steel Inst.* 1972. N 2. P. 89–98.
- Masson C.R., Smith I.B., Whiteway S.G. Activities and ionic distributions in liquid silicates: Application of polymer theory // *Canad. J. Chem.* 1970. Vol. 48. P. 1456–1463.
- Matossi F., Bröndler O. Das ultrarote Absorptions Spektrum einiger Silikate // *Ztschr. Phys.* 1938. Bd. 98, N 1/2. S. 1–17.
- Matson P.W., Sharma S.K., Philpotts J.A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses: A Raman spectroscopic investigation // *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. Vol. 58, N 5. P. 323–352.
- Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J.A. Raman spectra of some tectosilicates and of glasses along the orthoclase-anorthite and nepheline-anorthite joins // *Amer. Miner.* 1986. Vol. 71. P. 694–704.
- McKeown D.A., Galeener F.I., Brown G.E. Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals // *J. Non-Cryst. Solids*. 1984. Vol. 68. P. 361–378.
- McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts – application and limitation of Raman spectroscopy // *Amer. Miner.* 1984. Vol. 69, N 7/8. P. 622–644.
- McMillan P.F. Water solubility and speciation model // *Rev. Miner.* 1994. Vol. 30. P. 131–156.
- McMillan P.F., Holloway J.R. Water solubility in aluminosilicate melts // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1987. Vol. 97, N 3. P. 320–332.
- McMillan P., Piriou B. Raman spectroscopy of calcium aluminate glasses and crystals // *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. Vol. 55. P. 221–242.
- McMillan P., Piriou B., Navrotsky A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate and silica-potassium aluminate // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1982. Vol. 46, N 11. P. 2021–2037.
- McMillan P.F., Wolf G.H., Poe B.T. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses // *Chem. Geol.* 1992. Vol. 96. P. 351–366.
- McMillan P.F., Wolf G.H. Vibrational spectroscopy of silicate melts // *Rev. Miner.* 1996. Vol. 32. P. 247–316.
- Merzbacher C.I., Sherriff B.L., Hartman I.S., White W.B. A high-resolution ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkaline earth aluminosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1990. Vol. 124. P. 199–206.
- Minarik W.G. Complication to carbonate melt mobility due to presence an immiscible silicate melt // *J. Petrol.* 1988. Vol. 39, N 11/12. P. 1965–1974.
- Moswien H.Y., Coish R.A., Norman M.D. Coexisting acid and basic melts: geochemistry of composite dike – discussion // *J. Geol.* 1979. Vol. 87, N 2. P. 211–216.
- Moynihan C.T. Structural relaxation and the glass transition // *Rev. Miner.* 1995. Vol. 32. P. 1–20.
- Mukerji J. Phase equilibrium diagram CaO–CaF₂–SiO₂ // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1985. Vol. 48, N 4. P. 210–213.
- Munoz J.L., Ladington S.D. Fluoride-hydroxyl exchange in biotite // *Amer. J. Sci.* 1974. Vol. 224, N 4. P. 396–413.
- Murdoch J.B., Stebbins J.F., Carmichael I.S.E. High-resolution ²⁹Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: The effect of network-modifying cations // *Amer. Miner.* 1985. Vol. 70. P. 332–343.
- Mysen B. Role of Al in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in the systems Li₂O–Al₂O₃–SiO₂, Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ and K₂O–Al₂O₃–SiO₂ // *Ibid.* 1990. Vol. 75. P. 120–134.
- Mysen B. Phosphorus speciation changes across the glass transition in highly polymerized alkali silicate glasses and melts // *Ibid.* 1996. Vol. 81, N 11/12. P. 1531–1534.
- Mysen B.O., Finger L.W., Virgo D., Seifert F.A. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses // *Ibid.* 1982a. Vol. 67. P. 686–695.
- Mysen B.O., Frantz J.D. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na₂O–SiO₂, K₂O–SiO₂ and Li₂O–SiO₂ binary compositions in the temperatures range 25–1783 °C // *Chem. Geol.* 1992. Vol. 96. P. 321–332.
- Mysen B.O., Frantz J.D. Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures // *Europ. J. Miner.* 1993. Vol. 5. P. 393–407.
- Mysen B.O., Ruerson F.J., Virgo D. The structural role of phosphorus in silicate melts // *Amer. Miner.* 1981. Vol. 66. P. 106–117.
- Mysen B.O., Virgo D. Interaction between fluorine and silica in quenched melts: the ions SiO₂–AlF₃ and SiO₂–NaF determined by Raman spectroscopy // *Phys. and Chem. Miner.* 1985a. N 12. P. 77–85.

- Mysen B.O., Virgo D. Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$ at 1 atm // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1985b. Vol. 91, № 3. P. 205–220.
- Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A. The structure of silicate melts: Implication for chemical and physical properties of natural magma // *Rev. Geophys. and Space Phys.* 1982b. Vol. 20, N 3. P. 353–383.
- Navrotsky A. Energetics of silicate melts // *Rev. Miner.* 1995. Vol. 32. P. 121–144.
- Navrotsky A., Hon R., Weill D.F., Henry D.J. Thermochemistry of glasses and liquids in the systems $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{SiO}_2-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1980. Vol. 44. P. 1409–1423.
- Navrotsky A., Peraudeau G., McMillan P., Couturies J.P. A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate // *Ibid.* 1982. Vol. 45. P. 2039–2047.
- Neuman S., Stolper E.M., Epstein S. Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique // *Amer. Miner.* 1986. Vol. 71. P. 1527–1541.
- Novak M., Behrens H. The specification of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1995. Vol. 59, N 16. P. 3445–450.
- Oestrike R., Kirkpatrick R.J. ^{27}Al and ^{29}Si MASS NMR spectroscopy of glasses in the system anortite-diopside-forsterite // *Amer. Miner.* 1988. Vol. 73. P. 534–546.
- Oestrike R., Yang W.H., Kirkpatrick R.J. et al. High-resolution ^{23}Na , ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of framework aluminosilicate glasses // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1987. Vol. 51. P. 2199–2209.
- Pauling L. The principles determining the structure of complex ionic crystals // *J. Amer. Chem. Soc.* 1929. Vol. 51. P. 1010–1026.
- Persikov E.S. The viscosity of magmatic melts // *Physical chemistry of magma.* N.Y. etc.: Springer, 1991. P. 1–40 (Adv. of phys. geochem.; Vol. 9).
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G. The pressure effect on the viscosity of water-bearing and water-free melts on the join albite-diopside // *Exp. Geosci.* 1994. Vol. 3, N 2. P. 26–27.
- Piriou B., McMillan P. The high-frequency vibrational spectra of vitreous and crystalline ortosilicates // *Amer. Miner.* 1983. Vol. 68, N 3/4. P. 426–443.
- Poe B.T., McMillan P.F., Angell C.A., Sato R.K. Al and Si coordination in $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ glasses and liquids: A study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations // *Chem. Geol.* 1992. Vol. 96. P. 333–349.
- Porai-Koshitz E.A., Andreev I.S. Low-angle X-ray scattering glasses // *Nature.* 1958. Vol. 182, N 4631. P. 335–336.
- Pretnar V.B. Beitrag zur Iontentheorie der Silikatschmelzen // *Ber. Bunsenges. Ges. Phys. Chem.* 1968. Bd. 72, N 7. S. 773–778.
- Randall J.T. The diffraction X-ray and electrons by amorphous solids, liquids and glasses. L., 1934. 336 p.
- Robi R.A., Himingway B.S., Fisher U.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10s Pascal) pressure and at higher temperatures // *Geol. SurVol. Bull.* 1978. N 1452. P. 1–256.
- Ross C.S., Smith R.L. Water and other volatiles in volcanic glasses // *Amer. Miner.* 1955. Vol. 40. P. 1071–1089.
- Roy R. Metastable liquid immiscibility and subsolidus nucleation // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1960. Vol. 43, N 12. P. 670–671.
- Ruerson F.J., Hess P.C. The role of P_2O_5 in silicate melts // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1980. Vol. 44. P. 611–625.
- Sato R.K., McMillan P.F., Dennison P., Dupree R. A structural investigation of high alumina glasses in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Phys. and Chem. Glasses.* 1991. Vol. 32, N 4. P. 149–156.
- Schaefer C., Matossi F., Wirtz K. Das ultrarote Reflexions – Spektrum von Silikaten // *Ztschr. Phys.* 1934. Bd. 89, N 3/4. S. 210–233.
- Shakhmatkin B.A., Vedishcheva N.M., Shultz M.M., Wright A.C. The thermodynamic properties of oxide glasses and glass-forming liquids and their chemical structure // *J. Non-Cryst. Solids.* 1994. Vol. 177. P. 249–256.
- Sharma S.K., Philpots J.A., Matson P.W. Ring distribution in alkali and alkaline-earth aluminosilicate framework glasses – a Raman spectroscopic study // *Ibid.* 1985. Vol. 71. P. 403–410.
- Shen A., Keppler H. Infrared spectroscopy of hydrous silicate melt to 1000 °C and 10 kbar: Direct observation on H_2O specification in a diamond-anvil-cell // *Amer. Miner.* 1995. Vol. 80, N 11/12. P. 1335–1338.
- Sholze F., Behrens H., Holz F. et al. The influence of H_2O on the viscosity of a haplogranitic melt // *Amer. Miner.* 1996. Vol. 81. N 9/10. P. 1155–1165.
- Shridhar R., Jeffes J.H.E. Thermodynamic of PbO and $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ melts // *J. Inst. Mining and Metals.* 1967. Vol. 76, N 224. P. 15–20.
- Silver L.A., Ihinger P.D., Stolper E. The influence of bulk composition on specification of water in silicate glasses // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1990. N 2. P. 142–162.
- Silver L.A., Stolper E.M. A thermodynamic model for hydrous silicate melts // *J. Geol.* 1985. Vol. 93, N 2. P. 161–178.
- Silver L.A., Stolper E.M. Water in albitic glasses // *J. Petrol.* 1989. N 3. P. 667–710.
- Stebbins J.F. Effect of temperature and composition on silicate glass structure and dynamics: Si-29 NMR results // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. Vol. 106. P. 359–369.
- Stebbins J.F., Farnan I., Xue X. The structure and dynamics of alkali silicate liquids: A view from NMR spectroscopy // *Chem. Geol.* 1992. Vol. 96. P. 371–385.
- Stoch L. Effect of cationic field strengths on liquids of oxide systems // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1968. Vol. 51, N 8. P. 419–423.
- Stolper E.M. Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1982a. Vol. 81, N 1. P. 1–17.
- Stolper E.M. The specification of water in silicate melts // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982b. Vol. 46, N 12. P. 2609–2620.
- Tamic N., Behrens H., Holtz F. The solubility of H_2O and CO_2 in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ phase // *Chem. Geol.* 2000. Vol. 174, N 2. P. 333–347.

- Tardy Y., Garrels R.M. Prediction of Gibb's energies of formation of compounds from elements – II monovalent and divalent metal silicates // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1977. Vol. 41, N 1. P. 87–92.
- Taylor B.E., Eishelberger J.C., Westrich H.R. Hydrogen isotopic evidence of rhyolitic magma degassing during shallow intrusion and eruption // *Nature*. 1983. Vol. 306. P. 541–545.
- Taylor M., Brown G.E., Jr. The structure of mineral glasses. I. The feldspar glasses $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1979. Vol. 43. P. 61–75.
- Taylor W.R. Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Proc. Ind. Acad. Sci. Earth and Planet. Sci.* 1990. Vol. 99. P. 99–117.
- Toop G.W., Samis C.S. Activities of ions in silicate of metallurgical melts // *Trans. AIME*. 1962. Vol. 224, N 5. P. 878–887.
- Toplis N.J., Libourel G., Carroll M.R. The role of phosphorus in crystallization processes of basalt: An experimental study // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1994. Vol. 58. P. 797–810.
- Tsenawaki Y., Iwamoto N., Hattori T., Nitsuishi A. Analysis of $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ and $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ glasses by Raman spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids*. 1981. Vol. 44, N 3. P. 369–378.
- Urbain G., Bottinga Y., Richet P. Viscosity of liquid silicates and aluminosilicates // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1982. Vol. 46, N 6. P. 1061–1080.
- Valenkov N., Poray-Koshitz E. X-ray investigation of the glassy state // *Ztschr. Kristallogr.* 1936. Bd. 95, N 3/4. S. 195–229.
- Visser V., Koster van Gross A.F. Phase relations in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ at 1 atmosphere with special emphasis on low temperature liquid immiscibility // *Amer. J. Sci.* 1979. Vol. 279, N 1. P. 70–91.
- Vogel T.A., Wilband J.T. Coexisting acidic and basic melts: Geochemistry of composite dikes // *J. Geol.* 1978. Vol. 86, N 3. P. 353–371.
- Warren B.E. X-ray diffraction of vitreous silica // *Ztschr. Kristallogr.* 1933. Bd. 86, N 5/6. S. 349–358.
- Warren B.E., Biscoe J. The structure of silica glass by X-ray diffraction studies // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1938. Vol. 21, N 1. P. 49–54.
- Waseda Y., Toguri J.M. Temperature dependence of the structure of molten silicates $\text{M}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ and $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) // *Trans. Iron and Steel Inst. Jap.* 1977a. Vol. 17, N 10. P. 601–603.
- Waseda Y., Toguri J.M. The structure of molten binary silicate systems $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ and $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ // *Met. Trans.* 1977b. Vol. 813, N 4. P. 563–568.
- Watson E.B. Two-liquid partition coefficients: Experimental data and geochemical implications // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1976. Vol. 56. P. 119–134.
- White W.B. Investigation of phase separation by Raman spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids*. 1982. Vol. 49, N 3. P. 321–329.
- Whiteway S.C., Smith I.B., Masson C.R. Theory of molecular size distribution in multichain polymers // *Canad. J. Chem.* 1970. Vol. 48, N 1. P. 33–45.
- Willgallis A. Beitrag zum System $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{NaF}$ // *Glastechn. Ber.* 1969. Bd. 42. P. 506–511.
- Wyllie P.J., Lee W.J. Model system controls on conditions for formation of magnesio碳酸岩 and calciocarbonatite magmas from the mantle // *J. Petrol.* 1998. Vol. 39, N 11/12. P. 1885–1893.
- Yamamoto K., Nakamashi T., Kasahara H., Abe K. Raman-scattering of SiO_4 molecules in amorphous fluorinated silicon // *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. Vol. 58/60. P. 214–216.
- Yoder H.S., Jr. Contemporaneous basaltic and rhyolitic magmas // *Amer. Miner.* 1973. Vol. 58, N 3/4. P. 153–171.
- Zachariasen W.N. The atomic arrangement in glass // *J. Amer. Chem. Soc.* 1932. Vol. 54, N 10. P. 3841–3851.
- Zarzycky G.J. Etude des sels fondus par diffraction des rayons aux temperatures elevees. 2. Structure a l'etat liquide des chlorures LiCl , NaCl , KCl , BaCl_2 et du fluorure CaF_2 // *J. Phys. Rad. Appl.* 1958. Vol. 19, N 4. P. 13–19.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
-------------------	---

Глава 1

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ	5
1.1. Природа химических связей в силикатах и силикатных расплавах	5
1.2. Основные представления о структуре силикатных расплавов и стекол	9

Глава 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ	17
2.1. Аппаратура	17
2.2. Интерпретация колебательных спектров силикатных стекол	21

Глава 3

СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	29
3.1. Бинарные щелочно-силикатные стекла	29
3.2. Силикатные стекла с двумя катионами-модификаторами	46

Глава 4

СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ	50
4.1. Структура расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с содержанием $\text{SiO}_2 \geq 60$ мол.%	50
4.2. Структура высокощелочных расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с содержанием $\text{SiO}_2 \leq 50$ мол.%	59
4.3. О соответствии структур силикатных расплавов и стекол	69
4.4. Исследование систем силикатный расплав-расплавленная соль с применением высокотемпературной инфракрасной спектроскопии	73

Глава 5

СТРУКТУРА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ С ДВУМЯ КАТИОНАМИ-СТЕКЛООБРАЗОВАТЕЛЯМИ	79
5.1. Особенности структуры алюмосиликатных стекол с отношением $M_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1$	79
5.2. Экспериментальное исследование структуры алюмосиликатных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$	85
5.3. Исследование алюмосиликатных расплавов и систем алюмосиликатный расплав-расплавленная соль с применением высокотемпературной колебательной спектроскопии	107
5.4. Исследование структуры силикофосфатных стекол и расплавов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света	111
5.5. Особенности строения стекол и расплавов с двумя катионами-стеклообразователями и их влияние на кислотно-основные свойства	118

Глава 6

ТЕОРИИ АНИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ	120
6.1. Образование силикатных анионов как процесс равновесной поликонденсации	120
6.2. Теория поликонденсации Мэссона-Уайтвея	125
6.3. Модель Тупа и Самиса	131
6.4. Модель Претнара	133
6.5. Модель анионных равновесий Анфилогова-Бобылева	137

Глава 7

ТЕРМОДИНАМИКА СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ	145
7.1. Взаимодействие компонентов при образовании силикатных расплавов	145
7.2. Термохимия силикатных расплавов	147
7.3. Применение теории идеальных ассоциированных растворов к силикатным расплавам	151

Глава 8

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ	162
8.1. Реакции оксидов металлов с кремнеземом как кислотно-основное взаимодействие	162
8.2. Кислотно-основные взаимодействия в системах с конкурирующими кислотными оксидами	168

8.3. Кислотно-основные взаимодействия в процессе кристаллизации магматических расплавов	171
---	-----

Глава 9

ЯВЛЕНИЯ НЕСМЕСИМОСТИ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ	174
9.1. Закономерности расслаивания в силикатных расплавах	174
9.2. Расслаивание в системе $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$	176
9.3. Структурный анализ несмесиности в силикатных расплавах	178
9.4. Метастабильная ликвация	186
9.5. Неравновесная несмесиность в магматических расплавах	189

Глава 10

СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ	192
10.1. Плотность	192
10.2. Вязкость	205

Глава 11

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ	212
--	-----

Глава 12

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИЛИКАТНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ	227
12.1. Фазовые равновесия в системах Na_2O-SiO_2-NaF и $CaO-SiO_2-CaF_2$	227
12.2. Зависимость ширины области расслаивания в силикатно-галогенидных системах от катионного и анионного состава расплава	234
12.3. Фазовые отношения в алюмосиликатно-галогенидных системах	244

Глава 13

СВОЙСТВА СИЛИКАТНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ	251
13.1. Плотность	251
13.2. Вязкость	256
13.3. Электропроводность расплавов Na_2O-SiO_2-NaF и Na_2O-SiO_2-NaCl	265

Глава 14

СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ	271
14.1. Исследования комплексообразования и взаимодействия в солевых расплавах криоскопическим методом	271
14.2. Результаты изучения строения силикатно-галогенидных расплавов прямыми методами	277
14.3. Роль фтора и хлора в формировании структуры силикатно-галогенидных расплавов	281

Глава 15

ВОДА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ	287
15.1. Взаимодействие воды с силикатными расплавами	288
15.2. Исследование положения воды в структуре силикатных расплавов методами ИК-спектроскопии и ЯМР	291
15.3. Термодинамика систем силикатный расплав-вода	294
15.4. Вязкость водно-силикатных расплавов	300
15.5. Вода в вулканических стеклах	302

Глава 16

УГЛЕКИСЛОТА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ	312
16.1. Растворимость CO_2 в магматических расплавах	312
15.2. Фазовые равновесия в силикатно-карбонатных системах	315
15.3. Силикатно-карбонатные системы с водой	319
ЛИТЕРАТУРА	334

Научное издание

Анфилов Всеволод Николаевич
Быков Вадим Николаевич
Осипов Арменак Аркадьевич

**СИЛИКАТНЫЕ
РАСПЛАВЫ**

*Утверждено к печати
Ученым советом
Института минералогии
Уральского отделения
Российской академии наук*

Зав. редакцией *Н.А. Степанова*

Редактор *Т.П. Трифонова*

Художник *Ю.И. Духовская*

Художественный редактор *В.Ю. Яковлев*

Технический редактор *Т.В. Жмелькова*

Корректоры *З.Д. Алексеева, Г.В. Дубовицкая,
Т.А. Печко*

Подписано к печати 17.01.2005. Формат 60 × 90^{1/16}
Гарнитура Таймс. Печать офсетная
Усл.печ.л. 22,5. Усл.кр.-отт. 23,0. Уч.-изд.л. 21,6
Тираж 230 экз. Тип. зак. 3828

Издательство "Наука"
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

E-mail: secret@naukaran.ru
Internet: www.naukaran.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ГУП "Типография "Наука"
199034, Санкт-Петербург, 9-я линия, 12

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"

ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ

Киселева Н.Н.

**Компьютерное конструирование
неорганических соединений.
Использование баз данных и методов
искусственного интеллекта**

Монография посвящена новому, быстро развивающемуся направлению теоретической химии, – компьютерному конструированию неорганических соединений. Рассмотрен подход к компьютерному дизайну соединений, который использует методы искусственного интеллекта для анализа информации баз данных по свойствам неорганических веществ. Описаны базы данных по свойствам веществ и материалов, разработанные в ИМЕТ РАН, и методы компьютерного анализа химической информации. Проанализированы результаты использования компьютерного конструирования для поиска закономерностей в информации баз данных с целью прогноза качественного и количественного состава еще не полученных соединений с заданными свойствами.

Для научных работников и специалистов в областях неорганической химии и материаловедения, а также всех интересующихся современными проблемами компьютерного анализа данных и информационными системами.