

УДК 548.75; 666.5/89

А.М. ИгнатоваПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**МЕХАНИЗМ ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ
В СИНТЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ СПЛАВАХ**

Рассматривается структурообразование минеральных фаз из расплава синтетического минерального сплава с учетом явлений ликвационной дифференциации. Процесс структурообразования можно разбить на четыре этапа: 1-й этап – термодинамические изменения гомогенного расплава; 2-й этап – расслоение, или бинадальный распад сплава на две несмешивающиеся жидкости, и выпадение кристаллических фаз в осадок; 3-й этап – монотектическая реакция в жидких фазах; 4-й этап – кристаллизация гомогенной кислой жидкости. Влияние бинадального распада выражается в избирательности захвата одной из жидкостей в виде включений, возникновении пятнистого распределения компонентов переменного состава и появлении нуклеаций неправильной формы, которая повторяет форму одной из жидких фаз двухфазного расплава. В условиях несмесимости возникает единая минеральная ассоциация, каждый член которой рос из двух жидкостей. Выявленная закономерность проявления стабильной низкотемпературной несмесимости в расплавах симиналов позволяет сделать заключение о том, что роль ликвации в структурообразовании сводится не столько к формированию различных минеральных фаз, сколько к непосредственному влиянию ликвации на общий процесс структурообразования, состав кристаллизующихся фаз и структуру минеральных агрегатов.

Ключевые слова: синтетические минеральные сплавы, ликвация, структура, структурообразование, неорганические полимеры, плавление, расплав, минералообразование, окислительно-восстановительные реакции, дифференциация.

A.M. Ignatova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**THE MECHANISM OF PHASE-SEPARATION PHENOMENA
IN SYNTHETIC MINERAL ALLOY**

The article discusses the structure formation of mineral phases melt synthetic mineral alloy with the phenomena liquation differentiation. The process of structure formation can be divided into four stages: Stage 1 – The thermodynamic changes homogeneous melt; Stage 2 – bundle or Binodal alloy decay into two immiscible liquids and loss of crystalline phases in the “precipitate”; Stage 3 – monotectic reaction in the liquid phase; Stage 4 – crystallization homogeneous acidic liquid. Influence binodal decay is expressed in selectivity capturing one of the liquids in the form of inclusions occur spotty distribution of components in a variable composition and appearance of individuals of irregular shape that follows the shape of one of the liquid phases of two-phase melt. In the context of immiscibility occurs common mineral association, each member of which grew out of the two liquids. Identification of patterns of manifestation of low-temperature stable immiscibility in melts siminalah allows us to conclude that the role of segregation in the structure formation is reduced not only to the formation of various

mineral phases as to the direct effect of segregation on the overall process of structure, composition and structure of crystallizing phases of mineral aggregates.

Keywords: synthetic mineral alloys, phase separation, differentiation, structure, inorganic polymers, building of structure, melting, alloy, forming of minerals, redox reactions.

В настоящее время в центре внимания ученых и инженеров-материаловедов находятся материалы с неравновесным состоянием структуры, а также те материалы, которые обладают анизотропией структуры на различном размерном уровне [1]. Благодаря новым техническим условиям стало осуществимо изучение взаимосвязи тончайших изменений в структуре таких материалов с их технологическими и эксплуатационными свойствами. Материалами, обладающими анизотропной и неравновесной структурой, являются синтетические минеральные сплавы, именно поэтому изучение особенностей их структуры и процессов, обуславливающих ее формирование, является актуальным.

Синтетические минеральные сплавы (симиалы) – это группа материалов, получаемых при кристаллизации расплавленных горных пород или отходов различных производств основного и ультраосновного характера в процессе формирования изделий и последующей их термической обработки [2]. Опираясь на данные, полученные исследователями в последние годы [3–5], данное определение можно дополнить тем, что симиалы – это еще и материалы, полученные при релаксационных физико-химических процессах, сопровождающихся остыванием расплава [6].

Симиалы представляют собой совокупность кристаллических минерало-оксидных агрегатов, размер которых варьируется в диапазоне от 100 нм до 800 мкм, и аморфной стекловатой фазы, в которой предположительно имеются нанокристаллические образования.

Следует отметить, что процессы структурообразования симиалов имеют прямую связь с геохимическими процессами, происходящими в магме [7], а поскольку магма недоступна для прямых исследований, результаты, получаемые при исследовании симиалов, могут быть полезны геохимикам.

Существует множество разновидностей симиалов, с различным набором эксплуатационных свойств. Свойства любых разновидностей этих материалов зависят от минералогии и морфологии кристаллических агрегатов, характера размещения упорядоченных и неупорядоченных составляющих структуры.

Примечательно, что симиналы одного химического и шихтового состава могут иметь различную структуру, а сам процесс образования разных типов структур будет иметь характерные особенности на всех стадиях, как на этапе зародышеобразования, так и на этапе роста и развития кристаллитов.

Целью настоящего исследования является изучение процесса структурообразования симиналов.

Симиналы с точки зрения материаловедения на первый взгляд близки к стеклокристаллическим материалам, но это только на первый взгляд. На самом деле есть принципиальные отличия: у стеклокристаллических материалов структура формируется путем технологического внедрения в стеклообразную среду центров кристаллизации, а структура симиналов развивается благодаря образованию нуклеаций в расплаве без дополнительных добавок в жидкую фазу. При синтезе симиналов технологическое воздействие направлено на провокацию структурообразования к развитию по определенному сценарию. Факторами, провоцирующими развитие структурообразования по тому или иному типу, является наличие тугоплавких минеральных соединений в шихте и термовременные параметры кристаллизационно-отжигательной обработки.

Из этих факторов наиболее значительными являются именно параметры кристаллизационно-отжигательной обработки. Расплав симиналов представляет собой пример неравновесной системы, которая, как известно, стремится к равновесию, в данном конкретном случае к термодинамическому равновесию, а это означает, что с понижением температуры расплава в нем происходят релаксационные процессы [8].

Каждому термодинамическому состоянию системы соответствует ее определенная структура: взаимное расположение составляющих и образуемая ими пространственная конфигурация, которая теоретически должна быть наиболее выгодной с точки зрения равновесия. Однако на практике структура симиналов никогда не достигает полного равновесия, что является ценным качеством, поскольку ожидается, что при полной релаксации структуры материал потеряет свои функциональные свойства. Кроме того, из физической химии известно, что система может достигать равновесия в одной своей части и оставаться неравновесной в другой, поскольку релаксационные процессы для атомов межфазных границ и физико-химических систем отличаются друг от друга.

Симиналы синтезируют на основе силикатного сырья, поэтому их основной структурной единицей является кремнекислородный тетраэдр. Известно, что в оксидных системах с высокой концентрацией диоксида кремния при определенной температуре наиболее термодинамически выгодное состояние – расслоение расплава на две несмешивающиеся жидкости. Такое строение расплава является примером метастабильного или частично стабильного состояния. Как правило, две образующиеся жидкости имеют разный состав, причем один всегда более насыщен кремнеземом и поэтому более вязкий.

Процесс расслоения сопровождается выделением свободной энергии системы, которое происходит из-за самопроизвольного образования кристаллитов; наблюдается саморазогрев расплава, который способствует тому, что для дифференциации расплава высвобождается определенный временной промежуток [9].

Процесс ликвации ранее активно исследовался на примере стекол, присутствующие в них катионы щелочных металлов (натрий, калий и кальций) настолько крупнее по размеру остальных ионов, что в процессе структурообразования они начинают выполнять роль модификаторов [10], т.е. провоцируют снижение энергии, выделение теплоты, и у системы оказывается достаточно времени, чтобы расслоиться.

Первый взгляд на структурообразование симиналов позволяет установить, что все процессы, включая расслоение и зародышеобразование, носят релаксационный характер. Каждый этап можно охарактеризовать численными термодинамическими параметрами, т.е. температурой и временем выдержки при этой температуре. Имея четкое представление о том, какая структура соответствует тому или иному термодинамическому этапу, можно получать широкий спектр симиналов, отличающихся по структуре и функциональным свойствам, из шихты одного химического состава.

Образование и рост кристаллов. Образование зародышей кристаллизации. Процесс зародышеобразования в любых расплавах может быть гомогенным и гетерогенным [11]. Первичное образование зародышей (протоминералов) в расплавах симиналов имеет в первую очередь гомогенный характер (это и отличает их принципиально от стеклокристаллических материалов), следовательно, первым этапом процесса структурообразования является не образование нуклеаций, а термодинамический переход расплава в метастабильное состояние.

В метастабильное состояние расплав переходит из состояния гомогенного расплава. Как мы уже отмечали, происходит релаксация расплава, в результате которой выпадает «осадок» первичных кристаллических зародышей.

В результате релаксационных процессов зародыши могут возникать как на межфазных границах, так и в замкнутых пространствах отдельных фаз. В симиналах зародыши гомогенного происхождения представляют собой упорядоченные нуклеации, обогащенные оксидами тугоплавких металлов, фосфатами и фторидами.

Параллельно с гомогенным зародышеобразованием в расплаве неизбежно происходит гетерогенное. Роль центров гетерогенного зародышеобразования играют частицы тугоплавких минеральных соединений, присутствующие в шихте. Такие зародыши выполняют роль модификаторов. Как таковой процесс модификации уже полученного расплава симинала затруднителен из-за повышенной вязкости, которая препятствует равномерному распределению модифицирующих частиц в расплаве.

Образование гетерогенных и гомогенных зародышей и сопутствующее установившееся метастабильное состояние расплава приводит к выделению теплоты и свободной энергии, что позволяет расплаву несмотря на понижение внешней температуры относительно долгое время оставаться в одном термодинамическом состоянии, в результате чего происходит самоорганизация, а именно – составляющие начинают распределяется в системе, подчиняясь основным физико-химическим законам, т.е. по плотности и согласно принципу наиболее сильного химического взаимодействия.

В результате расплав расслаивается, на диаграмме состояния этот этап отображается как купол ликвации, ограниченный бинодальной линией, процесс расслоения также носит название бинодального распада.

В определенный момент структурообразования расплав представляет собой механическую смесь четырех компонентов: гомогенные зародыши, разупорядоченная жидкая фаза вокруг них, более вязкая кремнеземистая жидкая фаза и гетерогенные центры кристаллизации. Можно сказать, что расплав на данном этапе состоит из двух фаз: первая – механическая смесь жидкости и гомогенных центров, вторая – механическая смесь вязкой кремнеземистой жидкости и тугоплавких

частиц. Таким образом, ликвация присутствует как внутри самих фаз, так и в общей системе расплава.

На рис. 1, *а* представлен пример развитого гомогенного зародыша в расплаве симинала, он имеет ярко выраженную сферическую форму, напоминающую вариоль, данная форма свидетельствует о значительной разнице в поверхностном натяжении данной фазы и окружающей жидкой среды, явно развитый ореол на границе свидетельствует о структурном переходе между фазами, выполняющем роль защитной пленки. На рис. 1, *б* зафиксировано состояние структуры после выпадение «осадка» из кристаллитов. На рис. 2 представлено распределение кристаллитов, сформированных вокруг гетерогенных центров кристаллизации.

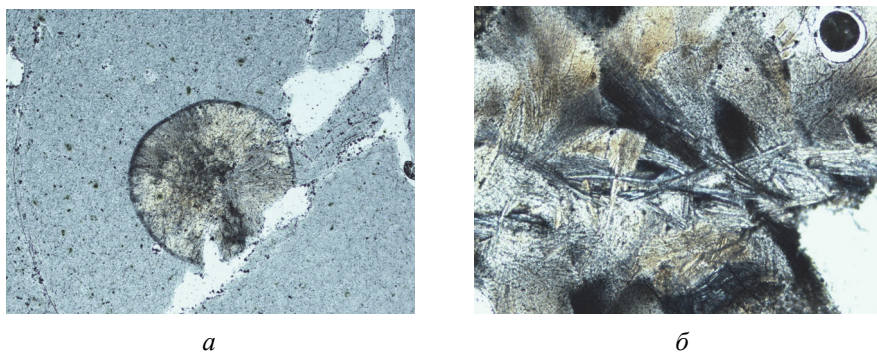


Рис. 1. Кристаллическое образование в структуре кальциево-кремневого симинала, николи скрещены: *а* – $\times 100$; *б* – $\times 200$

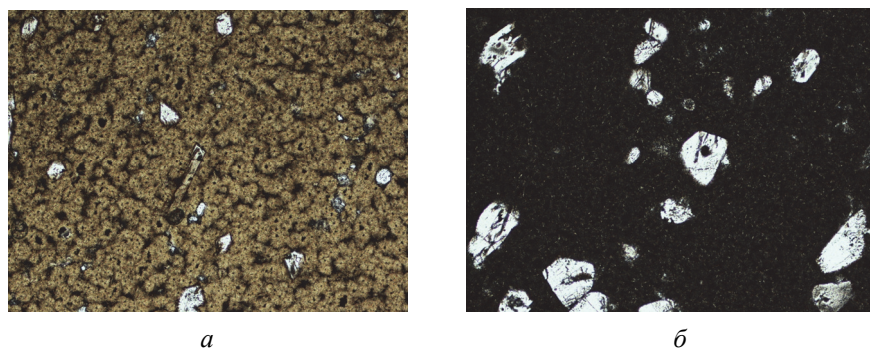


Рис. 2. Структура симинала на основе базальта, оптический микроскоп, николи скрещены: *а* – $\times 100$; *б* – $\times 200$; белые зерна – частицы оливина

Рост минеральных фаз. В реальных условиях синтеза симиналов состав зародыша кристаллизации и кристаллического агрегата часто отличаются друг от друга, поскольку ликвация присутствует не только в целом в расплаве, но и в каждой протофазе в отдельности.

Наглядный пример такого роста кристаллов рассмотрим на примере горнблендит-хромитового симинала. В его состав входят тугоплавкие соединения хрома, но в небольшой концентрации, не превышающей 5–6 %. По данным рентгеноструктурного анализа после расщепления расплава первым и в осадок выпадают частицы диопсида $(\text{Na}_5\text{Ca}_5)(\text{Cr}_5\text{Mg}_5)\text{Si}_2\text{O}_6$. Элементарная ячейка данной структурной составляющей по своим параметрам отличается от параметров аналогичного природного минерала. Угол в основании элементарной ячейки более развернут, а сама ячейка более вытянута в вертикальном направлении и несколько крупнее в двух других направлениях. Электронная микроскопия показала (рис. 3) и микрозондовый анализ (табл. 1) позволили установить, что такой зародыш кристаллизации имеет правильную форму и практически гомогенен, к периферии кристалла концентрация алюминия незначительно увеличивается. С помощью возможностей визуализации программного обеспечения была смоделирована элементарная ячейка диопсида, обнаруженного в структуре исследуемого симинала (рис. 4).

Таблица 1

Результат рентгеноспектрального микрозондового анализа для участков 1, 2 (содержание, %)

Номер участка	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	CaO
1	13,37	9,42	0,33	0,53	58,86	0,35	17,13	–
2	13,20	12,67	0,60	0,97	54,67	0,34	17,16	0,28

После выпадения осадка из диопсида в жидкой среде вокруг зародышей хромитовых соединений уже нет, все они сконцентрированы внутри в диопсидном осадке. Происходит своего рода монотектическая реакция.

Из этой жидкой фазы частицы обрастают электронами, с течением времени – минеральной фазой, отличной по составу от самого зародыша кристаллизации, и в результате образуются консолидирующиеся между собой сферолиты сложного состава (рис. 5).

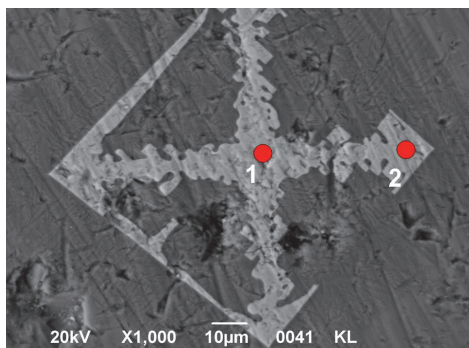


Рис. 3. Кристалл хромдиопсида. $\times 1000$

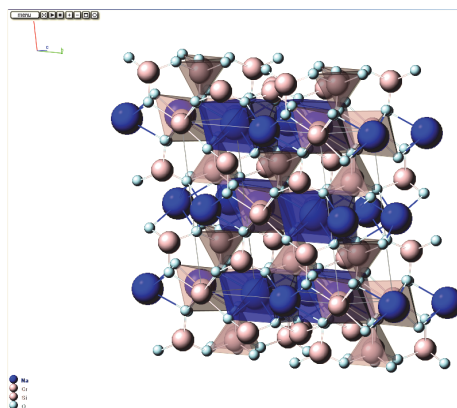
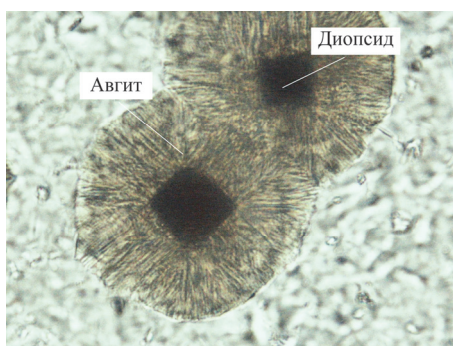
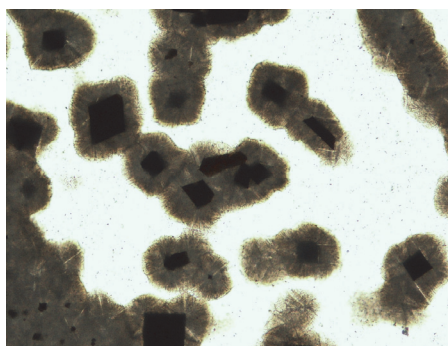


Рис. 4. Ячейка хромдиопсида в структуре симинала



a



б

Рис. 5. Структура симинала на основе горнблендита с добавлением хромита, оптический микроскоп (николи скрещены): *a* – $\times 500$; *б* – $\times 200$

Концентрирующиеся вокруг гетерогенных центров кристаллизации минералы могут в значительной степени отличаться по составу от частицы, притянувшей их. В симиналах, взятых в качестве примера, хромдиопсид «обрастает» авгитом. Август, обнаруженный в структуре, имеет формулу $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al}^{3+})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$. Данная фаза представляет собой твердый раствор нескольких минералов, в которых присутствуют изоморфные замещения. Так же как и в случае с диопсидом, параметры элементарной ячейки обнаруженной фазы имеют определенные особенности. Угол α увеличен на один градус, при том что остальные пространственные параметры ячейки остались практически без каких-либо изменений. Наблюдение структуры при электронной микроскопии (рис. 6, табл. 2) показало, что в авгите можно встретить включения, отличающиеся повышенным содержанием алюминия и на-

трия, что позволяет сделать предположение, что именно данные элементы участвуют во взаимодействии между каркасами одной минеральной фазы и другой. На рис. 7 представлена визуализация структуры авгита, на ней не обозначено положение катионов железа, мы считаем, что они занимают то же положение, что и катионы магния.

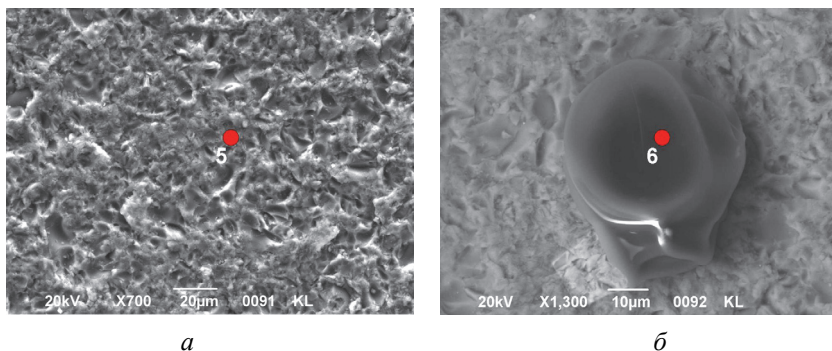


Рис. 6. Авгитоподобная фаза: *a* – $\times 700$; *б* – $\times 1300$

Таблица 2

Результат рентгеноспектрального микрозондового анализа для участков 5, 6 (содержание, %)

Номер участка	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O
5	9,46	12,47	1,41	0,10	0,13	0,12	10,83	9,61	1,56	53,87	0,36
6	8,64	12,47	1,30	0,16	0,17	–	7,67	8,87	2,94	57,44	0,34

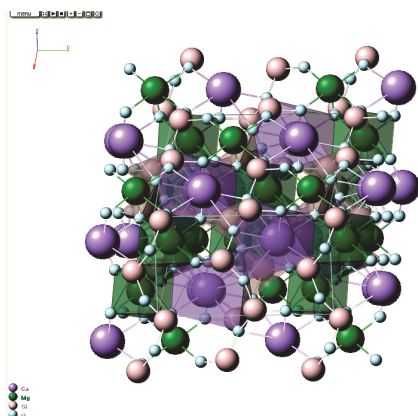


Рис. 7. Ячейка авгита в структуре симинала

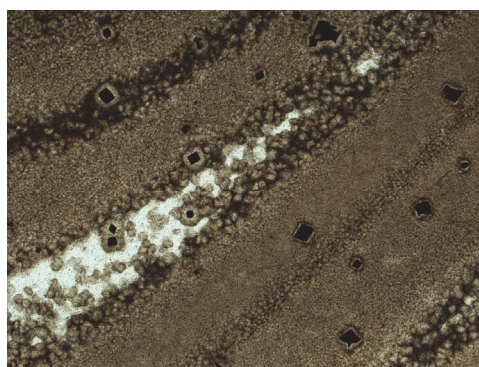


Рис. 8. Структура симинала на основе горнблендита с добавлением хромита в шихту, оптический микроскоп, николи скрещены. $\times 100$

Консолидация сферолитов, состоящих из диопсида и авгита, подчиняется тому же принципу что и в немодифицированных симиналах: они наблюдаются на границах фаз (рис. 8).

Очевидно, что существует своеобразная буферная зона между жидкой фазой и сферолитами, такую фазу мы наблюдали ранее (см. рис. 1). Проведенный нами рентгеноструктурный анализ подтверждает это предположение. Роль буферной зоны в исследуемых симиналах выполняет эгирин.

Эгирин, обнаруженный в структуре симинала, имеет формулу $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Характерные особенности элементарной ячейки, так же как и авгита, при отсутствии деформации ячейки сильно изменен угол α . Высокая концентрация натрия в составе также говорит о внутрикаркасном взаимодействии в данной фазе, а отсутствие алюминия свидетельствует о том, что ведущая роль в «сшивке» одних каркасов с другими принадлежит все-таки натрию. На рис. 9 представлена визуализация ячейки эгирина.

Кристаллической составляющей, представленной в структуре симинала в наименьшем количестве, является кварц. Его элементарная ячейка в значительной степени вытянута (см. рис. 9). Распределение аморфной и кристаллических составляющих друг относительно друга представлено на снимке, полученном при использовании электронной микроскопии (рис. 10, табл. 3). Характер распределения составляющих позволяет нам теоретически представить процессы структурообразования в симиналах, зафиксированных на этапе начальной кристаллизации.

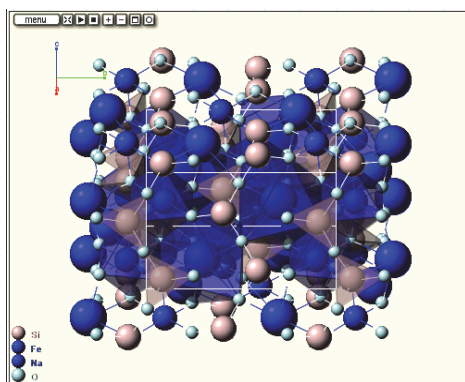


Рис. 9. Ячейка эгирина в структуре симинала

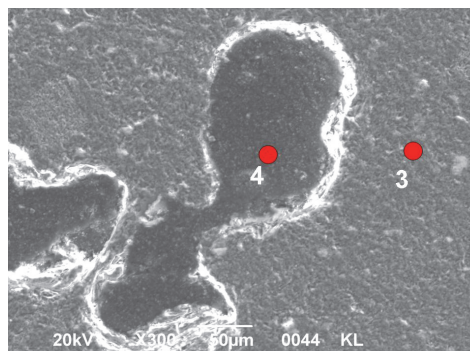


Рис. 10. Изображение распределения разноупорядоченных составляющих в структуре симинала. $\times 300$

Таблица 3

Результат рентгеноспектрального микрозондового анализа для участков 3, 4 (содержание, %)

Номер участка	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O
3	7,70	10,88	1,85	0,16	0,59	0,22	15,03	13,85	1,06	48,15	0,40
4	2,62	6,47	0,13	–	0,13	–	1,29	3,11	3,03	80,64	0,17

Диопсид, как наиболее тугоплавкое соединение, нуклеирует из расплава первым, подвергаясь растягивающим деформациям от окружающего расплава, нуклеации склоняются к разупорядочению, но сохраняют строение элементарной ячейки. Диопсид становится «ядром» для образования авгита. Обрастание «ядер» диопсида авгитом осуществляется за счет кислородо-алюминиевых связей, присутствующих на периферии диопсидных кристаллов. В ячейках авгита внутрикаркасное взаимодействие осуществляется благодаря ионам натрия. В свою очередь ионы натрия вытесняют из структуры ионы железа. В то же время ионы железа входят и в состав авгита.

Диопсид – более плотный минерал, чем авгит, но за счет внешних растягивающих деформаций его плотность снижается, что и обеспечивает его выгодное положение с точки зрения достижения структурного равновесия между диопсидом и авгитом.

Вытесненные за счет внутрикаркасного взаимодействия ионы железа образуют эгириновую фазу, связь которой с остальными кристаллическими агрегатами осуществляется за счет крупных ионов натрия.

С учетом того, что основной структурной единицей всех, как упорядоченных, так и разупорядоченных, образований является кремнекислородный тетраэдр, естественно, что на начальных стадиях кристаллизации в расплаве будет наблюдаться их избыток. Отсутствие внешних и внутренних деформаций в расплаве и благоприятные температурные условия способствуют выпадению немногочисленных кристаллов высокотемпературной модификации кварца (рис. 11).

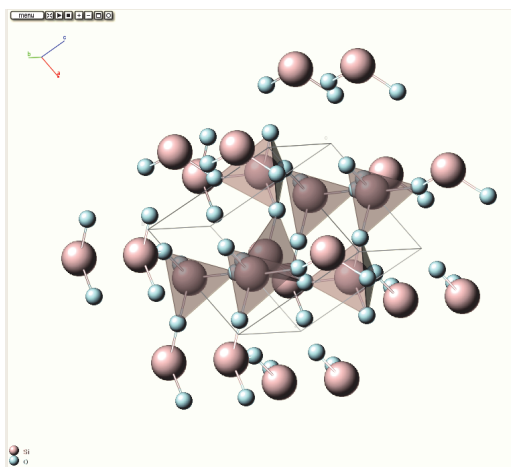


Рис. 11. Ячейка кварца в структуре симинала

Расслоение расплава и бинадальный распад. О явлении расслоения расплава и предпосылках к его проявлению мы уже упоминали, поскольку данный процесс является неотъемлемой частью структурообразования симиналов.

Почему другие исследователи подобных материалов и технологии их получения – каменного литья, не придавали данному явлению большого значения? Возможно потому, что большинство исследований, пришедшихся на рассвет камнелитейной технологии, было посвящено в основном изучению структуры уже полученных камнелитых изделий, а не процессу ее формирования. А в структуре большинства известных разновидностей симиналов следов, указывающих на предшествующее разделение, не обнаруживается.

Явлению ликвации и ее роли в образовании структуры были посвящены работы в области геохимии, пионером этих изысканий был известный американский минеролог Дж. Грей, им как раз и было достоверно установлено, подтверждено экспериментально, что ликвация имеет место в большинстве силикатных систем и что при расслоении одна из жидких фаз, как правило, более насыщена кремнеземом, а другая – ионами металлов и других соединений, причем жидкость, насыщенная кремнеземом, является более вязкой [12].

Состав жидкой фазы для каждой разновидности симиналов может быть приблизительно определен по диаграммам состояния. Приблизительно, поскольку, как правило, диаграммы бывают двойные или

тройные, а в реальности в системе расплава симинала присутствует большее число компонентов. Определение состава по диаграммам производится при анализе бинодальной кривой и линии-коноды.

Почему же расслаивается жидкость? Вероятнее всего, причина в межсионном взаимодействии. Известно, что бесконечные структурные мотивы (одинарные и многослойные цепочки и слои), образованные соединившимися между собой по вершинам кремнекислородными тетраэдрами, мало изменяются при расплавлении вещества. В расплаве они беспорядочно перепутаны между собой и более подвижны, но при внедрении в систему ионов крупного размера, таких как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и т.д., цепочки укорачиваются и разрываются. Однако между цепочками по-прежнему остается связь, и они могут связываться друг с другом через крупные катионы, присоединяющиеся к их концам. Поскольку всякая система стремится к равновесию, цепочки с внедренными катионами будут располагаться так, чтобы как можно более эффективно занять объем, т.е. они будут увеличиваться до тех пор, пока не начнут деформироваться [13]. Это приведет к снижению тепловой энергии, система начнет замедляться и будет стремиться занять более выгодное положение. Именно поэтому подобные цепочки начинают взаимодействовать друг с другом, так как такое взаимодействие более выгодно с энергетической точки зрения: в результате наименее разрушенные цепочки будут сгущаться в одних областях, а с внедренными катионами – в других. В результате образуется капельное метастабильное состояние, которое может сохраняться долгое время при условии стабильных внешних условий, а при смещении условий в ту или иную сторону состояние будет отклоняться от метастабильной ликвации.

Получается, что в метастабильном состоянии не учитывается наличие гетеро- и гомогенных зародышей и происходит выборочное захватывание одной жидкой фазы другой в виде каплевидных включений, другая фаза распределяется в объеме расплава в форме червеобразных и бесформенных образований.

Внутри этих жидких фаз, как правило, протекают монотектические реакции, механизм которых был описан в предыдущих разделах.

Монотектические реакции в каждой отдельной фазе могут развиваться по-разному, и в результате мы можем получить симиналы, сохранившие или утратившие структуру расслоения. Случай, когда структура расслоения сохранилась, продемонстрирован на рис. 9.

Более подробно рассмотрим случаи, когда признаки этапа расчленения в процессе структурообразования отсутствуют. Одна из разновидностей симиналов – симиналы, синтезированные на основе техногенных систем, например на основе доменных шлаков. В таких системах зародыши кристаллизации представляют собой нуклеации частиц диоксида титана, это гетерогенные центры кристаллизации. Гомогенными частицами, размер которых позволяет рассматривать их как зародыши, являются ионы натрия и магния. Поскольку данные частицы снижают температуру плавления за счет того, что разрушают кремнекислородные цепочки, термодинамические условия, при которых системе расплава выгодно распастись на две жидкости, возникают при относительно низких температурах, порядка 850–900 °С.

Процесс начинается с выпадения капель крупного размера, содержащих в себе соединения титана в большом количестве, остальная часть представляет собой аморфный расплав, состоящий из двух жидкостей: одна – кремнистая кислая, состоящая из разрушенных цепочек тетраэдров, другая имеет повышенную жидкотекучесть и содержит в себе катионы металлов, вторая распределена в другой в виде капель, так как количественно ее меньше. На границе разделения двух жидких фаз концентрируются гетерогенные нуклеации, из которых выделяются дендритные кристаллы (рис. 12, *а* и *б*), которые, срастаясь, образуют слоистую структуру (рис. 12, *в*), состоящую из подобных друг другу блоков различной формы, уложенных как карточный домик.

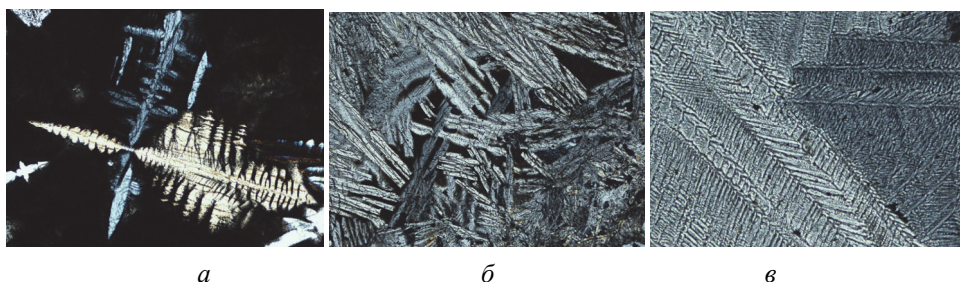


Рис. 12. Микроструктура симинала, полученного на основе титаносодержащего доменного шлака с добавлением оксида магния и яшмы, наблюдаемая при оптической микроскопии:

- а* – дендритные кристаллы, образующиеся в зоне межфазного напряжения, $\times 100$;
- б* – сращивание дендритных кристаллов между собой, $\times 100$; *в* – конечная слоистая структура, $\times 200$

Другой пример симинала с подобной структурой – фторфлогопит [14]. Конечной кристаллической фазой в этом стеклокристаллическом материале является калиевый фторфлогопит амфиболитовой структуры ($\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$), однако структурообразование включает в себя многочисленные изменения фаз и сложные структурные превращения в твердом состоянии.

Развитие кристаллических агрегатов в этом материале начинается с выделения нуклеаций фтора и расслоения жидкости на капли $\text{KMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ в аморфной среде. Наличие фторсодержащих кристаллов в расплаве приводит к тому, что кристаллизация проходит в условиях высокой вязкости. Монотектическая реакция приводит к образованию диопсида состава $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ при 900°C . После метастабильная фаза флюоритовой слюды взаимодействует с диопсидом и образует стабильную фазу калиевого фторфлогопита, эта фаза является продуктом взаимодействия фаз, образованных исключительно благодаря ликвации.

При температуре 650°C рост кристаллов прекращается, пластинчатость становится ярко выраженной (рис. 13), с дальнейшим снижением температуры наблюдаются релаксационные явления уже в твердой фазе, в результате система самоорганизуется в форму пластинок, уложенных как книги на книжной полке, пластинки ориентируются по основному направлению роста. Конечная микроструктура представляет собой плотное переплетение мелкозернистых игольчатых кристаллов амфиболита, она соотносится с аморфной матрицей кристобалита как 1:10, присутствует остаточное стекло (рис. 14).

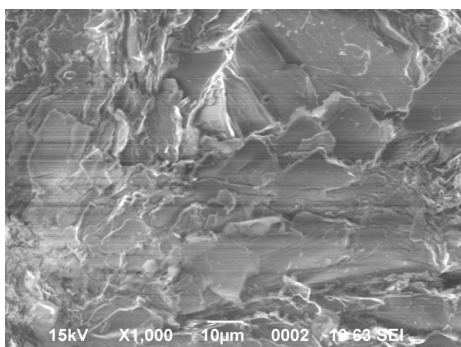


Рис. 13. Микроструктура фторфлогопитового симинала, зафиксированная при электронной микроскопии. $\times 1000$

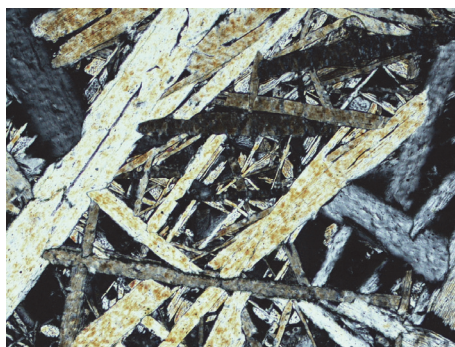


Рис. 14. Структура синтетического минерального сплава (фторфлогопита), николи скрещены. $\times 150$

Сделаем некоторые выводы. Явление ликвации является частным случаем релаксации структуры и неотъемлемым этапом структурообразования симиналов. В общем случае весь процесс структурообразования можно разбить на четыре этапа: 1-й этап – термодинамические изменения гомогенного расплава; 2-й этап – расслоение, или бинодальный распад сплава на две несмешивающиеся жидкости, и выпадение кристаллических фаз в осадок; 3-й этап – монотектическая реакция в жидких фазах; 4-й этап – кристаллизация гомогенной кислой жидкости. Таким образом, ликвация оказывает непосредственное влияние на состав и морфологию нуклеаций и характер агрегатов, формирующихся в структуре симиналов.

При бинодальном распаде одна жидкость распределяется в другой в виде капель, при затвердевании капли начинают сливаться, а на их границах образуются нуклеации переменного состава. В результате получают минеральные агрегаты неправильной формы и сложного состава.

Выявленная закономерность проявления стабильной низкотемпературной несмесимости в расплавах симиналов позволяет сделать заключение о том, что роль ликвации в структурообразовании заключается не столько в формировании различных минеральных фаз, сколько в непосредственном влиянии на общий процесс структурообразования, состав кристаллизующихся фаз и структуру минеральных агрегатов.

Список литературы

1. Wood J. *Materials Today // Materials today.* – 2008. – Vol. 11, no. 1–2. – P. 45.
2. Аблесимов Н.Е., Земцов А.Н. Релаксационные эффекты в неравновесных конденсированных системах. Базальты: от извержения до волокна. – М., 2010. – 400 с.
3. Эйтель В. Физическая химия силикатов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 1055 с.
4. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. – М.: Химия, 1978. – 258 с.
5. Greig J.W. Immiscibility in silicate melts // *Am. J. Sci.* – 1927. – No. 73. – P. 133–154.
6. Roedder E. Low temperature liquid immiscibility in the system $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$ // *Am. Min.* – 1951. – Vol. 36. – P. 282–286.

7. Roedder E., Weiblen P.W. Silicate liquid immiscibility in lunar magmas, evidenced by melt inclusions in lunar rocks // *Science*. – 1970. – Vol. 10, no. 167. – P. 641–644.

8. Игнатова А.М. Природа ликвационных явлений в синтетических расплавах каменного литья // *Успехи современного естествознания*. – 2010. – № 8. – С. 22–23.

9. Игнатова А.М., Чернов В.П., Ханов А.М. Определение кристаллитности и аморфности в структуре горнблендитового каменного литья // *Фундаментальное и прикладное материаловедение: тр. VI междунар. науч. школы-конф.* – Барнаул, 2009. – С. 175.

10. Ignatova A.M., Ignatov M.N. Restructuring of Synthetic Mineral Alloys under Impact // *Advances in Sustainable Petroleum Engineering Science*. – 2014. – Vol. 6, iss. 4. – URL: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=53134&osCsId=c617e77d84e8cf81d022dfafc8b4fa62 (дата обращения: 5.02.2015).

11. Ignatova A.M., Ignatov M.N. Phase Separation in Synthetic Mineral-Based Alloys // *Journal of Nature Science and Sustainable Technology*. – 2015. – Vol. 9, iss. 1. – URL: <http://www.crcpress.com/product/isbn/9781771880008> (дата обращения: 5.02.2015).

12. Ignatova A.M., Ignatov M.N. Restructuring of Synthetic Mineral Alloys Under Impact // *Physical Process, Methods, and Models* / Ed. by A. Hamrang, G.E. Zaikov, A.K. Haghi, E. Klodzinska. – 2014. DOI:10.1201/b16920-7

13. Ignatova A.M., Ignatov M.N. Synthesis of Synthetic Mineral-Based Alloys Liquefaction Phenomena of Differentiation // Ed. by A. Hamrang, G.E. Zaikov, A.K. Haghi, E. Klodzinska. – 2014. – С. 189–198. DOI:10.1201/b16920-6

14. Исследование и разработка основных правил управления структурным миром силикатов и технологий получения стеклокристаллического и слюдокристаллического каменного литья / А.М. Игнатова, М.М. Николаев, А.М. Ханов, В.П. Чернов // *Студент и научно-технический прогресс: материалы XLVII междунар. науч. студ. конф.* – Новосибирск, 2009. – С. 161.

Получено 16.02.2015

Игнатова Анна Михайловна (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института безопасности труда, производства и человека, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: iampstu@gmail.com.

Ignatova Anna (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Senior Researcher, Institute of safety labor, manufacturing and human, Perm National Research Polytechnic University, e-mail: iampstu@gmail.com.