

**ВЗАИМОСВЯЗЬ СЖИМАЕМОСТИ СТЕКОЛ
СИСТЕМЫ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ СО СТЕПЕНЬЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АЛЮМО-КРЕМНЕ-КИСЛОРОДНОГО КАРКАСА**

Куряева Р.Г (ИГМ СО РАН)
rufina@uiggm.nsc.ru; тел.: (383) 333-08-99

Ключевые слова: *алюмосиликатные стекла, высокие давления, сжимаемость стекол и расплавов, структура стекол и расплавов*

Введение

Стекла являются моделями глубинных расплавов. Особый интерес представляют стекла, которые, наряду с другими оксидами, содержат Al_2O_3 . Общепринято, что ионы Al^{3+} , так же как ионы Si^{4+} , являются сеткообразователями, и, при достаточном количестве щелочных (M^+) и щелочноземельных (M^{2+}) катионов, ионы Al^{3+} имеют тетраэдрическую координацию. Согласно этой теории, алюмосиликатные стекла, содержащие одинаковые мольные количества Al_2O_3 and $\text{M}(\text{M}_2)\text{O}$, должны иметь полностью полимеризованную структуру, то есть максимальную степень полимеризации.

Степень полимеризации является одним из наиболее важных параметров, контролирующих свойства силикатных стекол и расплавов, таких как вязкость и сжимаемость. В работах [1, 2] было показано, что вязкость расплавов системы $\text{M}(\text{M}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ значительно уменьшается с уменьшением содержания SiO_2 , что свидетельствует о различной степени полимеризации расплавов этой системы [3]. Сжимаемость стекол системы $\text{M}(\text{M}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ должна также изменяться с изменением x . Целью данной работы было выяснить влияние содержания двуокиси кремния на сжимаемость стекол с отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$. В работе проведено сравнение барического поведения изменения относительной плотности трех стекол, (a) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [4], (b) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ [5] и (c) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ [6], содержащих 50, 66.7 и 75 мол% SiO_2 .

Методика и результаты измерений

Стекла составов (a), (b) and (c) ($d=2.69 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$, $d=2.60 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ and $d=2.45 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$, соответственно) были получены плавлением высокочистых оксидов при температуре $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в платиновом тигле. Затем синтезируемое стекло было растерто в твердосплавной ступке и еще раз переплавлено с последующим закаливанием в воду. Отжига стекла не проводилось.

Измерение показателя преломления при атмосферном и высоких гидростатических давлениях проводилось по методике, подробно описанной в работах [7, 8], с использованием поляризационно - интерференционного микроскопа и аппарата с алмазными наковальнями. Полученные стекла при нормальном давлении имели следующие показатели преломления: $n_o(a)=1.575 \pm 0.003$, $n_o(b)=1.529 \pm 0.003$ and $n_o(c)=1,504$. Для измерения были изготовлены тонкие (15-30 мкм) плоско-параллельные пластинки. Оптическая разность хода Φ и показатели преломления объекта n_x и окружающей среды n , в данном случае смеси спиртов метанол-этанол 4:1, связаны соотношением $\Phi=(n_x-n)t$. Метод измерения основан на изменении под давлением оптической разности хода Φ , вызванной исследуемым объектом. Как видно из формулы, уменьшение Φ происходит вследствие меняющегося соотношения показателей преломления объекта n_x и окружающей среды n (показатель преломления жидкости под давлением увеличивается значительно быстрее показателя преломления стекла). Погрешности определения давления и показателя преломления составляли $\sigma P = \pm 0.05 \text{ ГПа}$ и $\sigma n_x = \pm 0.003$ соответственно. Относительные плотности стекол были рассчитаны из экспериментальных значений показателей преломления с применением теории фотоупругости Мюллера [9], по уравнению: $\Delta d/d = 6n\Delta n/(n^2-1)(n^2+2)(1-A)$, где $A = -(\Delta R/R_0)/(\Delta d/d)$ - поляризационно-деформационный фактор Мюллера. Для алюмосиликатных стекол получено значение деформационно-поляризационного фактора $A \approx 0.24$ [10]. Значения относительной плотности исследованных стекол в интервале давлений до 6.0 ГПа представлены на рис. 1.

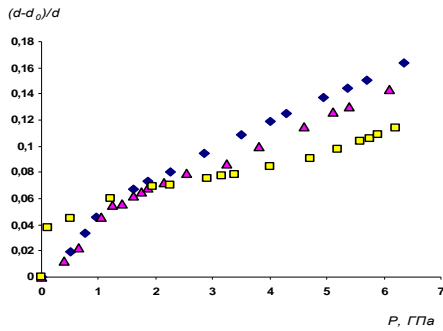


Рис.1. Зависимость изменения относительной плотности $(d-d_0)/d$ от давления P для стекол системы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$: ромбы - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ [6], треугольники - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ [5], квадраты - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [4]

Обсуждение результатов

Рис.1 показывает изменение под давлением величин относительной плотности стекол (a) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [4], (b) $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ [5] and (c) $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ [6]. Поведение под давлением свойств исследованных стекол (b) и (c) в какой-то мере отличается от поведения стекла (a). В отличие от стекол (b) и (c), стекло (a) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ имеет кристаллический аналог – анортит. Эксперимент показывает, что показатель преломления стекла (a) при первоначальном увеличении давления до 0.1 ГПа резко возрастает до значения $n=1.596$, которое близко к кристаллическому анортиту. Значение изменения относительной плотности при этом возрастает до значения $(d-d_0)/d=0.0376$ (Рис.1). Такое изменение свойств не наблюдалось для двух других исследованных стекол.

Структура стекла $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ была изучена различными методами. Так, исследование функций радиального распределения (RDF) [11] показало, что структура стекла $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ сходна со структурой его кристаллического аналога и построена из четырехчленных колец SiO_4 и AlO_4 – тетраэдров, соединенных между собой более или менее упорядоченным образом. Сходством структуры стекла и кристалла и стремлением системы к равновесному состоянию, по-видимому, можно объяснить первоначальное увеличение показателя преломления стекла до значения, близкого к показателю преломления кристаллического анортита.

Рис.1 показывает, что за исключением первоначального скачка относительной плотности для стекла состава анортита, давление имеет большее влияние на плотность стекла $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$. Другими словами, в области давлений 2.0-6.0 ГПа сжимаемость стекла $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ выше, чем сжимаемость стекол $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В работе [12] был использован ультразвуковой интерференционный метод для изучения влияния состава на сжимаемость расплавов в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с различным содержанием SiO_2 и различным отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ при нормальном давлении. Было показано, что сжимаемость расплавов уменьшается по мере добавления ионов-модификаторов, и увеличивается при добавлении сеткообразующих ионов. Эти данные дают основание полагать, что и в нашем случае более высокая сжимаемость обусловлена меньшим числом немостиковых атомов кислорода, и, следовательно, большей степенью полимеризации стекла состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Степень деполимеризации может быть рассчитана из формулы (1), учитывающей существование трикластеров [13] и высококоординированного алюминия [14]. Формула была разработана и представлена в работах [15, 16].

$$NBO/T = [2(O + 0.833 \cdot O_{t2}) + 3(0.167 \cdot O_{t2}) - 4(T - 0.1 \cdot T_2)] / (T - 0.1 \cdot T_2) \quad (1),$$

где O – общее число грамм-ионов кислорода в составе оксидов-модификаторов и оксидов-сеткообразователей, которые не образуют трикластеров (все оксиды, за исключением Al_2O_3); O_{t2} – число грамм-ионов кислорода в составе оксидов, образующих трикластеры, в кислородных тетраэдрах которых заряд компенсирован двухзарядными катионами; T – общее число грамм-ионов всех сеткообразователей в составе оксидов, образующих и не образующих трикластеры; T_2 – число грамм-ионов сеткообразователей в составе оксидов, образующих трикластеры.

Результат расчета NBO/T представлен в табл. 1, вместе со значениями $(d-d_0)/d$, которые характеризуют сжимаемость стекол при давлениях $P=4.0, 5.0$ and 6.0 ГПа. Табл. 1 показывает, что сжимаемость стекол под давлением согласуется со степенью полимеризации, рассчитанной при нормальном давлении. С увеличением относительного числа немостиковых атомов кисло-

рода прочность структурной сетки уменьшается, что приводит к более компактной упаковке, и, следовательно, к меньшей сжимаемости стекла под давлением.

Таблица 1

Относительное изменение плотности $(d-d_0)/d$ и степень деполимеризации NBO/T для стекол $CaAl_2Si_6O_{16}$ [6], $CaAl_2Si_4O_{12}$ [5] и $CaAl_2Si_2O_8$ [4] при давлениях $P=4.0, 5.0, 6.0$ ГПа

Состав стекла	NBO/T	$(d-d_0)/d$ $P=4.0$ ГПа	$(d-d_0)/d$ $P=5.0$ ГПа	$(d-d_0)/d$ $P=6.0$ ГПа
$CaAl_2Si_6O_{16}$	0.167	0.118	0.140	0.156
$CaAl_2Si_4O_{12}$	0.222	0.103	0.124	0.142
$CaAl_2Si_2O_8$	0.342	0.084	0.094	0.112

Скорее всего, степень деполимеризации стекол под давлением будет отличаться от значений, представленных в табл. 1, поскольку структура стекол может изменяться под давлением, образуя более компактное состояние, вплоть до изменения координационного числа ионов. Значительные изменения координационного числа Al^{3+} , вызванные давлением, происходят преимущественно в стеклах и расплавах с низкой степенью полимеризации [17], содержащих большой избыток щелочных или щелочноземельных катионов по отношению к Al_2O_3 . Поскольку представленные здесь стекла имеют скорее высокую степень полимеризации, то не удивляет отсутствие на кривых зависимостей $(d-d_0)/d - P$ (рис. 1) аномалий, свидетельствующих о серьезных структурных изменениях. К сожалению, на основании наших экспериментальных данных нельзя судить об изменении структуры стекол под давлением, и, следовательно, об изменении степени полимеризации. Можно только сказать, что, для стекол с высокой степенью полимеризации структурной сетки, значения NBO/T , рассчитанные для нормальных условий, отражают способность стекол сжиматься под давлением.

Литература

1. Hochella M.F., Brown G.E. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. P. 2631.
2. Kushiro I. // *Carnegie Institution of Washington Year Book*. 1981. V. 80. P. 339.
3. Giordano D., Dingwell D.B. // *Earth and Planetary Science Letters*. 2003. V. 208. P. 337.
4. Куряева Р.Г., Куркинский В.А., Сурков Н.В. // *Геохимия*. 2007. № 3. С. 348.
5. Куряева Р.Г. // *Физ. Хим. Стекла*. 2008. № 1. С. 48.
6. Куряева Р.Г. // *J. Non-Cryst. Sol.* 2009. V. 355. P. 159.
7. Куряева Р.Г., Куркинский В.А. // *ПТЭ*. 1998. № 3. С. 145.
8. Kuryaeva R.G., Kirkinskii V.A. // *Phys. Chem. Minerals*. 1997. V. 25. P. 48.
9. Mueller H. // *Physics*. 1935. V. 6. P. 179.
10. Куряева Р.Г. // *Физ. Хим. Стекла*. 2004. Т. 30. С. 713.
11. Taylor M., Brawn G.E. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1979. V. 43. P. 61.
12. Webb S., Courtial P. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. P. 75.
13. Lacy E.D. // *Phys. Chem. Glasses*. 1963. V. 4. P. 234.
14. Neuville D.R., Cornier L., Massiot D. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P. 5071.
15. Куряева Р.Г. // *Физ. Хим. Стекла*. 2004. Т. 30. С. 212.
16. Куряева Р.Г. // *Физ. Хим. Стекла*. 2006. Т. 32. С. 690.
17. Lee S.K., Cody G.D., Fei Y., Mysen B.O. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P. 4189.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.segis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/magm-21.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна