

УДК 553.212:548.4

**А.М. Игнатова**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В РАССЛОЕННЫХ  
РАСПЛАВАХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ  
СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ\***

Рассмотрены ликвационные процессы в расплавах петруггических материалов на примере синтетических минеральных сплавов. Автор проводит аналогию между получением искусственного материала явлением ликвации магмы в природе, которая обеспечивает формирование сложных узоров и текстуры природного камня. Результаты исследования позволяют рассматривать ликвационные явления в петруггических расплавах как управляемый петрохимический процесс, который позволит обеспечить эстетические и эксплуатационные характеристики этих материалов.

**Ключевые слова:** ликвация, каменное литье, петруггические материалы, кристаллизация, текстура.

**A.M. Ignatova**

Perm National Research Polytechnic University

**INTERACTION OF PHASES IN THE PHASE-SEPARATION  
PHASES PETRURGICAL MATERIAL DURING  
THE CRYSTALLIZATION PROCESS**

The study, whose results are presented in this paper aims to study the phase-separation processes in melts petrurgical materials on the example of synthetic mineral alloys. The author draws an analogy between the phenomenon of phase separation of magmas in nature, which ensures the formation of complex patterns and textures of natural stone, set the data allow to consider the phase-separation phenomena in petrurgical melts, petrochemical as a managed process, that will provide the aesthetic and operational characteristics of these materials.

**Keywords:** segregation, stone molding, petrurgical materials, crystallization, structure.

Природный камень – это уникальный материал, который неоспоримо считается эталоном сочетания долговечности, надежности и красоты. Узоры, созданные природой и застывшие в породах гранита,

---

\* Неоценимая помощь автору была оказана доктором технических наук, профессором Б.Х. Хан, который дал много полезных советов.

мрамора, малахита, агата, опала и множества других натуральных камней, завораживали своей замысловатостью и гармоничностью наших предков, так же как и нас сейчас. Именно поэтому природный камень остается востребованным наряду с современными синтетическими материалами, причем в тех случаях, когда важны эстетические качества, у природного камня нет конкурентов.

Разнообразие узоров и их текстурная палитра обусловлены петрохимическими процессами, происходящими в горных породах на стадии формирования из жидкого расплава – магмы. Процессом, влияние которого наиболее значимо для формирования узора и внешнего вида горной породы в целом, является расслоение расплава на отдельные жидкие фазы, отличающиеся друг от друга по плотности, составу, цвету, форме минеральных агрегатов и т.д.

Однако роль расслоения магм в формировании макро- и микро-строения горных пород была оценена не так давно. В конце XIX в. возникло и укрепилось мнение о том, что несмесимость жидкостей с различной плотностью может наблюдаться и в расплавах силикатных магм, это явление получило название «ликвация» или «ликвационная дифференциация» [1]. Изучению данного явления и его влияния на формирование горных пород посвящены работы таких известных зарубежных и отечественных ученых, как Левинсон-Лессинг, Боуэн и Грейг [2–6]. Основных направлений дискуссии вокруг явления ликвации было два: действительно ли ликвация существует и если существует, то какие горные породы могут возникнуть в результате этого процесса. Значительно меньше внимания уделяли изучению процесса кристаллизации расслоившегося расплава силикатных горных пород, считали, что каждая из жидких фаз кристаллизуется отдельно и эти процессы идут параллельно [7].

Следует отметить, что до последнего времени значимость ликвации в процессе минералообразования, да и вообще сам факт ее наличия у природных силикатных систем, длительное время подвергалась сомнению. Этому способствовали результаты первых петрологических экспериментов [8, 9], которые позволяли фиксировать ликвацию только при таких соотношениях компонентов, которые не встречаются в природе и при температуре значительно выше ликвидуса. Стали считать, что в природе за счет примесей щелочных ионов и кремнезема расслоения в магмах не происходит, а явление ликвации свойственно только синтетическим расплавам, таким как, например, стекло.

С развитием исследовательской техники было доказано, что ликвация однозначно присутствует в ряде гранитов, базальтах, а также в минералах неземного происхождения, например в породах морей Луны и в других образцах внеземного происхождения [10]. Также было установлено, что явление расслоения присутствует практически во всех стеклах и во многих других синтетических силикатных расплавах. Поскольку явление расслоения в синтетических системах более наглядно, изучение и процесса кристаллизации расплава в состоянии ликвации на их примере показательнее.

Наблюдение ликвационного расслоения в стеклах весьма затруднительно, прежде всего по той причине, что две жидкие фазы имеют строение, близкое к аморфному, это и осложняет процесс идентификации, и не имеет важного практического значения.

Наиболее схожим образом с природными расплавами расслаиваются расплавы синтетических минеральных сплавов [11].

**Объект исследования, цели и задачи.** Синтетические минеральные сплавы (симиалы) – это разновидность петруггических материалов, получаемых при кристаллизации расплавленных горных пород или отходов различных производств основного и ультраосновного характера в процессе формирования изделий и последующей их термической обработки. Опираясь на данные, полученные исследователями в последние годы [12], такое определение можно дополнить тем, что симиалы – это еще и материалы, полученные при релаксационных физико-химических процессах, связанных с остыванием расплава, получаемого на основе оксидной шихты с высокой концентрацией кремнезема.

Структура симиалов представляет собой совокупность кристаллических агрегатов, размер которых варьируется в диапазоне от 100 нм до 800 мкм, и аморфной стекловатой фазы с наноразмерными нуклеациями.

Традиционно факт ликвации относительно симиалов не рассматривается, поскольку считается, что явление несмесимости существует только при высоких температурах, следовательно, к моменту кристаллизации даже предварительно расслоенный расплав переходит в гомогенное состояние. Однако убеждение, что расплав, распавшийся на две жидкие фазы, может кристаллизоваться так же, как и гомогенный, явно ошибочно. Жидкие фазы, несомненно, взаимодействуют, учитывая близость контакта и их смачиваемость друг другом.

Изучение кристаллизации силикатных расплавов из расслоенного состояния с учетом взаимодействия между фазами является актуальной задачей, поскольку позволит не только подробно изучить характер взаимодействия, но и управлять процессами ликвации для достижения определенных свойств симиналов, в том числе эстетических.

Целью настоящего исследования является изучение взаимодействия расслоенных фаз в расплаве симиналов в процессе кристаллизации. Явление ликвации в расплавах симиналов впервые было обнаружено при промышленном производстве изделий из них по технологии каменного литья. Наблюдая за технологическим процессом, инженеры обнаружили, что при заливке перегретого расплава изделия отличаются повышенной хрупкостью, а на сколе таких изделий просматривается полосчатая структура. Форма и распределение контрастных полос повторяла направление течения расплава в литейной форме. Такая текстура получила название «дерево» (рис. 1).



Рис. 1. Симинал с явными признаками ликвации

Поскольку явление ликвации приводило к браку продукции, единственным направлением его изучения было выявление условий, при которых оно не может возникнуть, и как только эти условия определили на практике, изыскания по данному вопросу прекратили.

**Теоретический обзор.** В работах Феннера [13] отмечается, что расплав расслаивается в том случае, когда система теряет равновесие, вне

зависимости от соотношения компонентов. Соотношение компонентов определяет то, что необходимо для создания условий выхода из равновесия, т.е. расплав может расслоиться просто при снижении температуры, или при снижении температуры, сопровождающемся кристаллизацией.

Отсюда возникло разделение ликвации на стабильную и метастабильную [14], стабильной признана та, что возникает до линии ликвидуса, а метастабильной – та, которая происходит в интервале между ликвидусом и солидусом. В практике производства симиналов ликвация чаще всего является метастабильной. Причем в работах Ирвинга [15] отмечена возможность изменения полей ликвации и смещения фазовых границ за счет присутствия сторонних элементов в системе, что и происходит при варке расплава симиналов.

В работах американских ученых Рутгерфорда и Хофмана [16, 17], посвященных кинетике процесса ликвации, отмечается, что при выделении капель одной жидкости в другой дальнейшее изменение составов этих жидкостей зависит от диффузии элементов в обоих расплавах и поверхностях фазовых разделов. Этот процесс схож с процессами нуклеации и кристаллизации твердых растворов из расплавов, однако в жидкой среде он протекает значительно быстрее.

**Результаты и их обсуждение.** Визуально ликвация в природных системах и в симиналах с зафиксированным расслоением выглядит так, как будто соотношение двух жидких фаз было неравным, и одна, та, которая была в большем количестве, «захватила» капли той, которой было меньше. Можно описать картину как наличие гетерогенных участков в гомогенной фазе. В случае симиналов характерная полосчатость на макро- и микроуровне (рис. 2) объясняется тем, что расплав симиналов динамически перемещается (заливается в литейную форму).

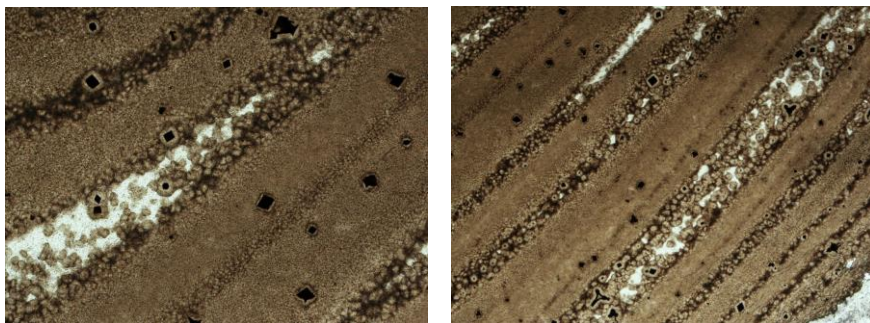


Рис. 2. Структура симинала на основе горнблендита с добавлением хромита в шихту, зафиксировано на оптическом микроскопе, николи скрещены  $\times 100$

Ситуации, подобные этой, когда в матричной массе располагаются участки с резко отличающимся составом и строением, были зафиксированы также при изучении лунных базальтов [18], а позднее – при изучении парабазальтов земного происхождения (безоливиновые базальты). Все высокожелезистые минералы (фаялит, титаномагнетит, пироксен) содержат во включениях исключительно кислые глиноземистые стекла со щелочами, а все алюмосиликатные фазы (плаггиоклаз и лейцит) – железистые стекла. Только в тех редких случаях, когда капля одной жидкости была изолирована от минерала-хозяина второй жидкостью, в захваченном включении сохранялись оба расплава. Это наблюдается лишь в нескольких включениях в плаггиоклазе.

В 1987 г. Э. Рёдер [19], известный исследователь лунных пород, объяснил такую четкую избирательность тем, что растущий из двухфазного расплава кристалл захватывает в виде включений ту жидкость, которая сильнее отличается от него по составу, так как компоненты второй жидкости расходуются при его росте.

Следовательно, ликвация в симиналах – это не процесс параллельной кристаллизации, а процесс определенной «борьбы» минеральных фаз за лидерство, своеобразная «экспансия».

В процессе образования нуклеаций одной жидкой фазы в другой обмен элементами между ними имеет интенсивный характер. Одна фаза, та, чья свободная энергия на поверхности выше, начинает активно расти за счет выкачивания родственных элементов из другой, захватывая отдельные участки донорской фазы.

Однако на изображениях, полученных с помощью оптической микроскопии, явно наличие не двух составляющих, а трех. Как уже было сказано, ликвация в симиналах имеет метастабильный характер, т.е. в момент ликвации в расплаве уже присутствуют нуклеации и даже кристаллы на начальных стадиях роста. Разумеется, нуклеации и зародыши кристаллов будут образованы теми фазами, температуры плавления которых высокие. Предыдущие исследования фазового состава симиналов с ликвацией [20] показали, что в них присутствует диопсид, авгит, эгирин и кварц (рис. 3). Причем диопсид состава  $(\text{Na}_5\text{Ca}_5)(\text{Cr}_5\text{Mg}_5)\text{Si}(\text{Al})_2\text{O}_6$ , концентрация хрома в симинале низка, порядка 5–6 %, поэтому очевидно, что первые нуклеации будет именно нуклеации диопсида, однако их рост будет ограничен из-за низкой

концентрации хрома в расплаве. Получается, что нуклеации диопсида смогут развиваться лишь в небольшие кристаллы, находящиеся на большом расстоянии друг от друга, и большинство кристаллов не сможет коагулировать из-за высокой вязкости расплава.

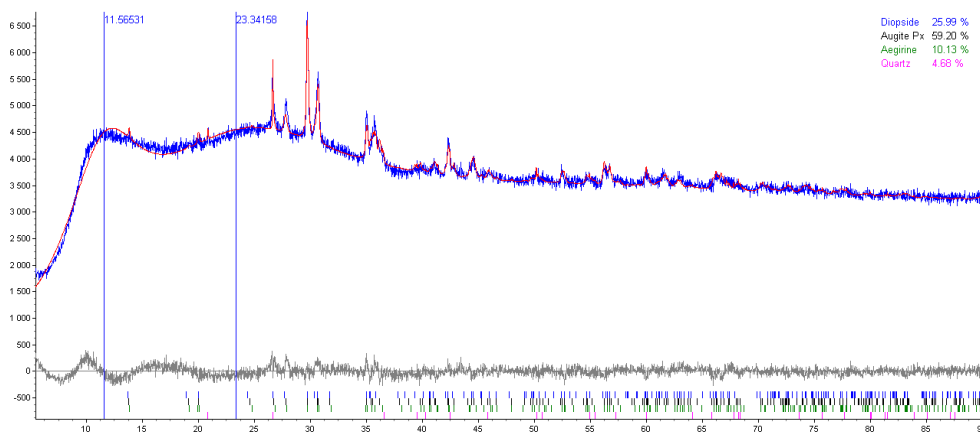


Рис. 3. Дифрактограмма образца симинала с зафиксированным состоянием ликвации, полученная с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000 и сопутствующего программного обеспечения

Таким образом, при снижении температуры в расплаве продолжают существовать две жидкие фазы, но при этом образуются кристаллические нуклеации, которые перестают активно взаимодействовать с жидкими фазами. С этого момента кристаллы диопсида становятся «механическими модификаторами», они являются «центром притяжения» капель жидкой фазы, по составу близкой к авгиту  $(Ca, Na)(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+})[(Si, Al)_2O_6]$ . Капли авгита начинают консолидироваться и кристаллизоваться весьма активно, так как процесс катализируется диопсидом. По мере кристаллизации авгит захватывает небольшие капли донорской фазы, которые представляют собой смесь эгирина и кварца, часть смеси эгирина и кварца затвердевает в аморфно-стекловатом состоянии.

В подтверждение описанной выше последовательности процессов кристаллизации приведены изображения (рис. 4) и результаты спектрального микрозондового анализа (таблица), полученные с помощью электронной микроскопии. Растровая электронная микроскопия и микрозондовый анализ проведены на установке JSM-6390LV.

### Состав элементов в точках спектрального анализа

Точка анализа	Содержание элемента, %										
	O	Mg	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Na	K	Ca
Спектр 1	40,63	5,33	6,12	27,08	0,89	–	0,24	10,32	0,86	0,28	8,36
Спектр 4	13,82	4,28	3,43	0,34	0,45	0,4	54,16	23,14	–	–	–
Спектр 5	46,57	5,55	5,79	25,52	0,78	–	–	7,75	1,01	0,19	6,84

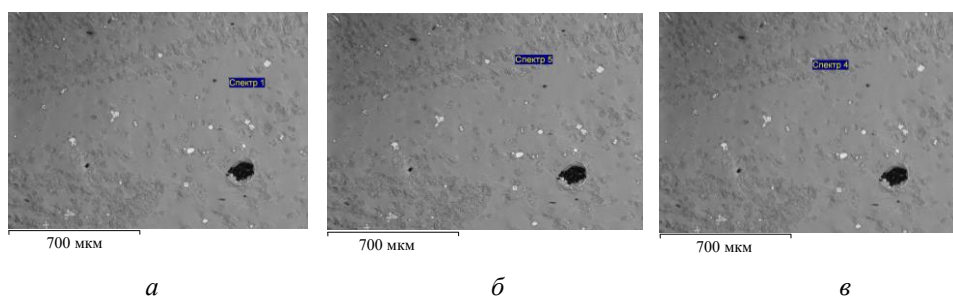


Рис. 4. Изображение поверхности исследуемых образцов, полученное растровой электронной микроскопией с указанием точек спектрального анализа:  
*а* – спектр 1; *б* – спектр 5; *в* – спектр 4

При съемке поверхности образца в процессе электронной микроскопии на разных режимах (с химическим и топографическим контрастами) установлено, что теоретическое предположение об описанной выше последовательности также подтверждается (рис. 5).

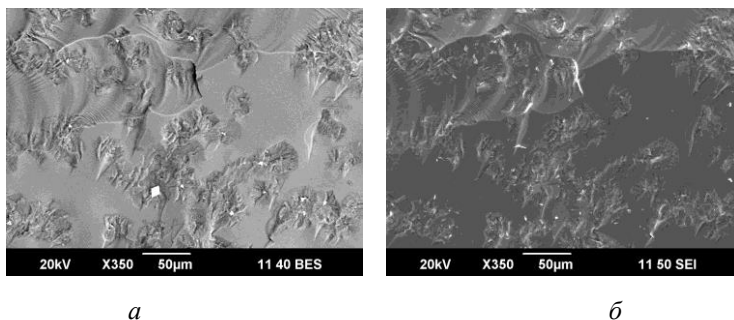


Рис. 5. Участок поверхности образца на разных режимах съемки при электронной микроскопии:  
*а* – химический контраст; *б* – топографический контраст

Рассмотрим снимки одного и того же участка. На рис. 5, *а* представлено изображение, учитывающее химический контраст, а на рис. 5, *б* – топографический. Участки диопсида, которые резко контрастируют по химическому составу, практически не обнаруживаются визуальнo на топо-



графии, из чего можно сделать вывод, что они находятся в окружении авгитовых образований, которые, в свою очередь, достаточно сильно отличаются по высоте рельефа от области той части, которая представляет собой смесь эгирина и авгита, затвердевшую частично в аморфном состоянии, о чем свидетельствует характер ее излома (рис. 6).

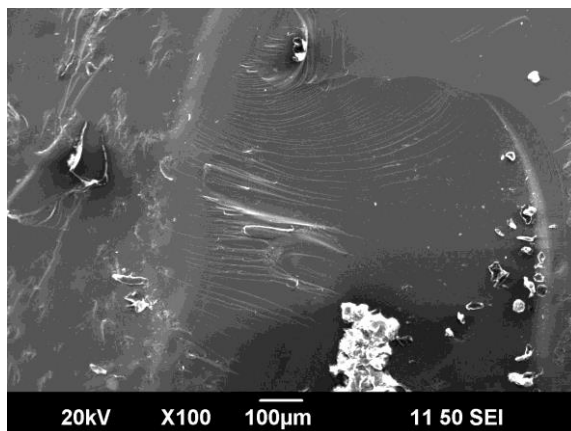


Рис. 6. Участок излома на поверхности участка, затвердевшего в аморфно-стекловатом состоянии

Учитывая сложный состав расплава симинала на всех стадиях кристаллизации, можно сказать, что двухфазная жидкость, переходящая в смесь жидкостей и нуклеаций, представляет собой конденсированную среду. При переходе такой среды из жидкого состояния в твердое будет наблюдаться переход к равновесному состоянию – релаксация.

При релаксации процессы, протекающие на уровне частиц, как бы отслеживают изменения макроскопических параметров (температуры, плотности, концентрации и др.) и в соответствии с ними приводят ансамбли частиц в малых элементах в новое состояние статистического равновесия. Такое равновесие является неполным. Однако оно позволяет приписать каждому малому элементу, или, иначе говоря, каждой точке пространства, свои равновесные значения макроскопических параметров: температуры, плотности, концентрации и др. Как известно, в соответствии с гипотезой о локальном равновесии состояние релаксации в малых элементах сочетается с отсутствием равновесия для системы в целом. На практике для симиналов это означает, что структура симиналов никогда не достигает полного равновесия. Это, безусловно, характеризует их положительно с материаловедческой точки зрения, поскольку при полной релаксации структуры материал,

вероятно, потерял бы свои функциональные свойства. В структуре симиналов присутствуют кристаллические и аморфные составляющие, каждая из них сама по себе является уравновешенной системой, но в сочетании друг с другом они представляют собой неравновесную, анизотропную систему с большим количеством фазовых переходов.

Кристаллические фазы, появившиеся в симинале, сконцентрированы на мениске границы двух жидких фаз, это означает, что при заданной температуре кристаллы находились в равновесии с обеими жидкостями. Рост кристалла в условиях эксперимента, т.е. в условиях практики синтеза симиналов, осуществлялся из обеих жидкостей. Концентрация всех кристаллических составляющих в одной из фаз позволяет достоверно определить, что одна из жидкостей является более благоприятной для роста твердой фазы, эта жидкость обеднена диоксидом кремния и в большей степени расходуется при ее росте, т.е. кристалл растет из разных жидкостей с разной скоростью. При прочих равных условиях более благоприятной для роста конкретной твердой фазы будет жидкость, которая ближе ей по составу. Вторая жидкость будет либо отталкиваться фронтом роста, либо захватываться в виде включений.

Внутри образовавшихся жидких фаз начинают параллельно друг другу возникать кристаллические нуклеации, при этом состав жидких фаз будет меняться, иными словами, в жидких фазах будут происходить монотектические реакции.

Получается, что в метастабильном состоянии, без учета гетеро- и гомогенных зародышей кристаллизации, происходит выборочный захват одной жидкой фазы другой жидкой фазой. Захватываемая фаза имеет вид каплевидных включений, а захватывающая распределяется между ними в форме червеобразных образований. Можно сказать, что процессы релаксации при кристаллизации ликвидационного расплава успешно протекают в отдельных фазах, но полной релаксации не происходит.

Последовательные этапы кристаллизации двухфазного жидкого расплава симинала мы представили графически (рис. 7, а) и подкрепили наиболее показательными, на наш взгляд, снимками электронной микроскопии (рис. 7, б). Схема объясняет, почему в условиях несмеси-мости возникает единая минеральная ассоциация, каждый член которой рос из двух жидкостей, поэтому после затвердевания и кристаллизации минеральных фаз, как правило, больше, чем фаз в расплаве при распаде.

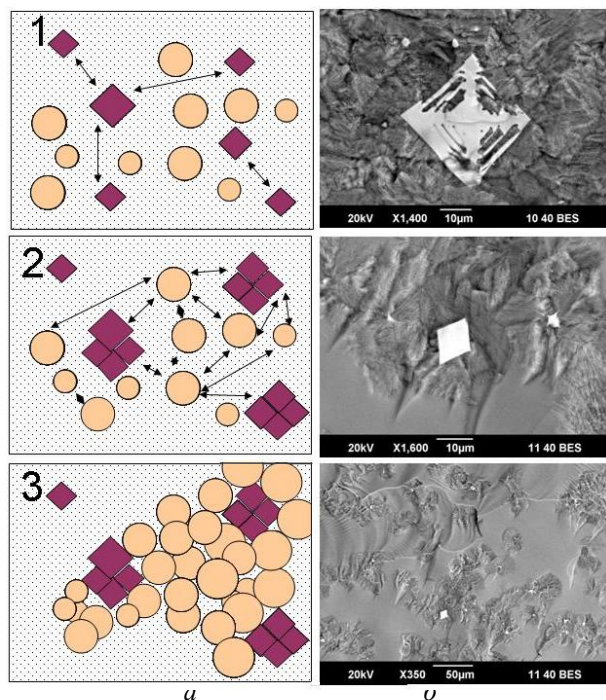


Рис. 7. Порядок кристаллизации симинала из двухфазной жидкости:  
 а – схема; б – снимки электронной микроскопии;  $\square$  –  $L_1 + L_2$ ,  
 $L_1$  – жидкая фаза, насыщенная кремнекислородными соединениями;  
 $L_2$  – жидкая фаза, насыщенная соединениями, содержащими железо;  
 $\blacklozenge$  – нуклеации диопсида;  $\bullet$  – кристаллы авгита

Таким образом, установлено, что в общем случае весь процесс структурообразования симиналов из двухфазного расплава можно охарактеризовать как катализированный процесс обмена элементами между двумя фазами по принципу основности в условиях кристаллизации. В результате одна из жидкостей захватывается другой в виде включений, возникают участки с хаотичным распределением компонентов и нетипичной морфологии, которая повторяет форму одной из жидких фаз двухфазного расплава. Это позволяет в дальнейшем, пользуясь установленной особенностью, управлять процессом ликвации силикатных расплавов, прогнозируя состав жидких фаз, характер их взаимодействия на разных стадиях, а значит, достигать определенного цветового контраста этих фаз, размера прослоек их выделения в твердом состоянии, тем самым приближаясь к гармонии и красоте натурального камня, управляя петрохимическими реакциями в расплаве.

### Список литературы

1. Becker G.F. Some queries on rock differentiation // *Am. J. Sci.* – 1897. – № 3. – P. 21–40.
2. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрография. – 5-е изд. – М.; Л., 1940. – 145 с.
3. Грейг Дж.В. Явления несмешиваемости в силикатных расплавах // *Классические работы по физико-химии силикатов.* – Л., 1937. – С. 125–185.
4. Greig J.W. Immiscibility in silicate melts // *Am. J. Sci.* – 1927. – № 73. – P. 133–154.
5. Боуэн Н.Л. Эволюция изверженных пород. – М.: Л., 1933. – 324 с.
6. Лебедев П.И. Академик Ф.Ю. Левинсон-Лессинг как теоретик петрографии. – М.: Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1947. – 370 с.
7. Реддер Э. Ликвация силикатных магм // *Эволюция изверженных пород / под ред. Х. Йодера.* – М.: Мир, 1983. – С. 24–67.
8. Филипович В.Н., Дмитриев Д.Д. Статистическая модель ликвации трехкомпонентных стекол // *Стеклообразное состояние: тр. V Всесоюз. совещ.* – Л.: Наука, 1971. – С. 60–62.
9. Экспериментальная и техническая петрология: учебник для вузов / Е.Н. Граменицкий [и др.]. – М.: Научный мир, 2000. – 416 с.
10. Roedder E., Weibien P.W. Lunar petrology of silicate melt inclusions, Apollo 11 rocks // *Proceedings of the Apollo 11 lunar science conference.* – (Mineralogy and petrology). – Pergamon Press, 1970. – Vol. 1. – P. 801–837.
11. Игнатова А.М. Природа ликвационных явлений в синтетических расплавах каменного литья // *Успехи современного естествознания.* – 2010. – № 8. – С. 22–23.
12. Игнатова А.М., Чернов В.П., Ханов А.М. Кристаллизационно-ликвационная модель-схема формирования стеклокристаллических материалов каменного литья // *АНТЭ-09: материалы V Всерос. науч.-техн. конф.* – Казань, 2009. – С. 235–237.
13. Fenner C.N. The crystallization of basalts // *Am. J. Sci.* – 1929. – № 18. – P. 225–253.
14. Martin B., Kushiro I. Immiscibility synthesis as an indicator of cooling rates of basalts // *Journal of Volcanol. Geothermal Res.* – 1991. – Vol. 45, iss. 3–4. – P. 289–310.
15. Irving A.J. Megacrysts from the newer basalts and other basaltic rocks of Southeastern Australia // *Geol. Soc. Amer. Bull.* – 1974. – Vol. 85, № 10. – P. 1503–1514.

16. Residual products of fractional crystallization of lunar magmas: An experimental study / P.C. Hess, M.J. Rutherford, R.N. Guillemette, F.J. Reyerson, H.A. Tuschfeld // Proc. Sixth Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmo. Acta Suppl. – New York, 1975. – Vol. 1. – P. 895–909.

17. Hoffmann A.W. Diffusion of Ca and Sr in a basalt system // Carnegie Institution of Washington Year Book 74, for 1974–1975. – P. 183–189.

18. Chemical compositions and possible immiscibility of two silicate melts in 12013 / J.E. Quick [et al.] // Lunar Science Conference. – Houston, Texas, 1977. – P. 2153–2189.

19. Redder E. The role of liquid immiscibility in igneous petrogenesis: a discussion // J. Geology. – 1956. – Vol. 64. – P. 84–88.

20. 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 25.04.2014

**Игнатова Анна Михайловна** (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института безопасности труда, производства и человека Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: iampstu@gmail.com

**Ignatova Anna Mihailovna** (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Department of Labor Safety, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: iampstu@gmail.com