

Na, Mg-ALÜMOSİLİKAT ŞÜŞƏLƏRİNİN SİNTEZİ, KRİSTALLAŞMASI VƏ BƏZİ XASSƏLƏRİ

Q.M.Əliyeva*, F.M.İmanov, A.Ş.Əliyev, N.A.İmanova, D.M.Qənbərov*

*AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu
Naxçıvan Dövlət Universiteti

Təbii vulkan şüşəsi və antiqorit əsasında soda iştirakı ilə Na, Mg-alümosilikat şüşələri sintez edilmiş, onların kristallaşması və bəzi fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir. Bu xassələrin kimyəvi tərkibdən asılılığı müəyyən edilmişdir.

Müxtəlif növ və çeşidli şüşə materiallarına və məmulatlarına artan tələbat sintetik xammallarla yanaşı təbii süxur və mineralların istifadə olunmasına ehtiyac yaradır.

Alümosilikat tərkibli şüşələrin alınmasında vulkan külləri və şüşələri (perlit, obsidian və s.) [1-4], pemza, gillər, bazaltlar, andezitlər, karbonatlar (kalsit, dolomit və s.) kifayət qədər geniş tətbiq olunan təbii materiallardır [5-8]. Təbii şüşələrdən sintetik şüşələrin alınması əsasən 1440-1480°C temperaturda aparılır [9].

Təbii alümosilikatlar əsasında alınmış [1,10] şüşələrin bir sıra fiziki-kimyəvi xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün təbii perlit şüşəsindən antiqorit mineralının iştirakı ilə maksimal ərimə temperaturunda 1300±5°C-də sintetik Na,Mg-alümosilikat şüşələri alınmışdır. Burada üçüncü komponent kimi sodadan (Na₂CO₃) istifadə edilmişdir.

Bu tədqiqat işi də antiqorit (A), perlit (P) və sodadan (S) ibarət olan A-P-S sistemində Na,Mg-alümosilikat şüşələrinin sintezinə, onların kristallaşma proseslərinin və məhsullarının, eləcədə bir sıra vacib fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Tədqiqat üsulları kimi rentgenoqrafik, rentgenspektral və derivatoqrafik analiz üsullarından istifadə edilmişdir.

Bu sistemdə şüşə kompozisiyaları komponentlərin aşağıdakı nisbətlərində hazırlanmışdır: A:P:S = 0.5:1:1.5; 0.75:1:1.25; 1:1:1.5; 1:1:1; 1.5:1:1.5. Bunlar əsasında alınmış şüşələr ardıcılıqla müvafiq olaraq Ş – 1, Ş – 2, Ş – 3, Ş – 4 və Ş – 5 kimi işarə olunmuşlar. Bu sistemdə şüşələr ilk dəfə bizim tərəfimizdən sintez edilmişdir [1].

Alınmış bütün şüşə nümunələrinin kimyəvi tərkiblərinin rentgenospektral analizlərinin nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. A – P – S sistemində sintez olunmuş şüşələrin kimyəvi tərkibləri

Oksidlər	Ş – 1	Ş – 2	Ş – 3	Ş – 4	Ş – 5
SiO₂	44.37	47.44	45.64	50.08	45.58
Al₂O₃	6.75	6.67	5.98	6.56	5.19
Fe₂O₃	0.72	0.87	0.92	1.01	1.03
FeO	0.32	0.45	0.48	0.48	0.58
MnO	0.17	0.18	0.16	0.18	0.14
MgO	11.91	14.24	16.63	18.25	20.59
CaO	0.88	0.57	0.59	0.59	0.44
K₂O	2.21	2.24	1.88	2.09	1.58
Na₂O	32.5	26.5	27.2	21.57	24.3
Σ	99.83	99.16	99.47	100.81	99.43

Qeyd: Bəzi oksidlərin (TiO₂, NiO, CoO, Cr₂O₃ və s.) alınmış şüşələrdə miqdarı 0,2% - dən az olduğuna görə cədvələ daxil edilməmişdir.

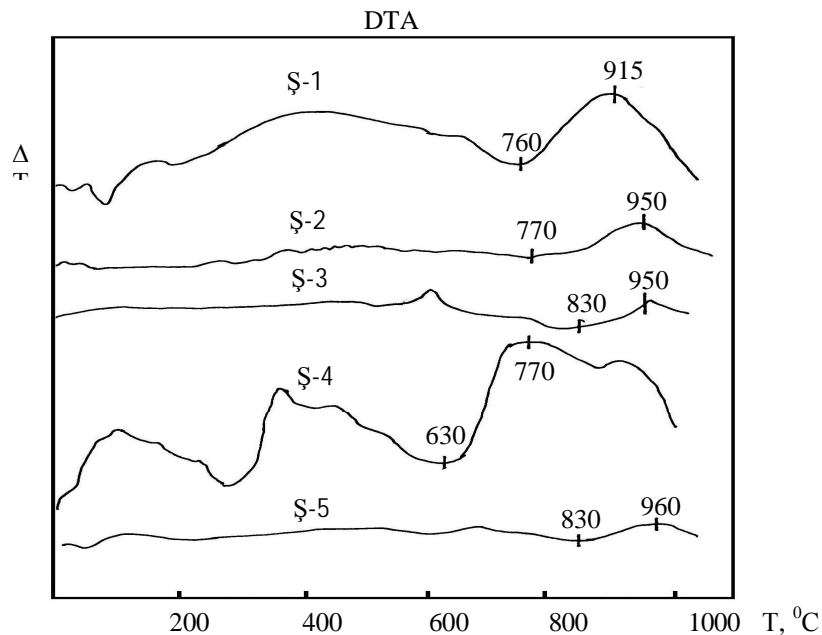
İlkin komponentlər tam qarışdırıldıqdan sonra korund putalarda elektrik sobasında maksimal 1300±5°C temperaturda

əridilmişdir. Ərintilər bu temperaturda bir saat müddətində qarışdırılmadan saxlanılmış və sobadan çıxarılarq polad lövhə

üzərinə tökülərək havada soyudulmuşdur. Sintez olunmuş şüşələrin rəngləri kütlə halında qara rəngə çalan tünd yaşıl rəngdən qara rəngə qədər, toz halında isə bozuntul yaşıldan yaşıl rəngə qədər dəyişirlər. Rənglərin tündləşməsi şüşələrin tərkibində MgO komponentinin miqdarının artması ilə əlaqələndirilir.

Beləliklə, natrium-karbonat iştirakı ilə təbii perlit və antiqorit materiallarından beş Na,Mg-alümosilikat tərkibli şüşələr alınmışdır. Bu şüşələri kristallaşdırmaq və bu iki quruluş halının bir sıra fiziki-kimyəvi xassələrini müqayisə etmək üçün şüşələrin termiki analizi aparılmışdır. Nümunələrin termoqramlarındakı DTA əyriləri şəkil 1-də təqdim olunmuşdur. Nisbətən aşağı temperaturlarda (760-830°C) aşkar edilmiş endotermik effektlər şüşələrin yumşalma, maksimumları 915-950°C temperatur intervalına müvafiq olan ekzotermik effektlər isə onların kristallaşma temperaturlarını göstərir. Əyrilərdən görüldüyü kimi endo- və ekzotermik

effektlərin temperaturaları bir-birinə nəzərən az da olsa sürüşürlər. Hesab edirik ki, bu fərqlərin yaranmasına səbəb şüşələrin kimyəvi tərkibləridir. Başqa sözlə, tərkibdə MgO-nin miqdarı artdıqca yumşalma (T_y) və kristallaşma (T_{kr}) temperaturları yüksəlməklə yanaşı qarışıqda olan sodanın hesabına yaranmış Na₂O komponentinin təsiri də meydana çıxır. Belə ki, iki şüşə nümunəsində (Ş-3 və Ş-5) yumşalma və kristallaşma temperaturları eynidirlər. Na₂O komponentinin ən yüksək miqdar təşkil etdiyi Ş-1 nümunəsinin T_y və T_{kr} parametrləri isə nisbətən ən kiçik qiymətlərə malikdirlər. Şüşələrin kristallaşması 15-20 saat müddətində aparılmışdır. Kristallaşma məhsullarının rentgenoqrafik analizləri aparılmış və müvafiq nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir. Bu nəticələr Na, Mg-alümosilikat sistemində mövcud olan fazaların hec birinin müvafiq rentgenoqrafik məlumatları ilə uyğunluq təşkil etmədiyindən onları yeni kristallaşma məhsulları hesab etmək olar.



Şəkil 1. Na, Mg- alümosilikat şüşələrinin DTA əyriləri.

Alınmış şüşələrin cədvəl 1-də verilmiş kimyəvi tərkiblərindən görüldüyü kimi, tərkibdə əsas dəyişən komponentlər maqnezium və natrium oksidləridir. Yalnız bir tərkibdə (Ş-4) silisium oksidinin miqdarı digər tərkiblərlə müqayisədə üstünlük (~50%) təşkil edir.

Sintez edilmiş bütün şüşələrin tərkib-xassə asılılıqları öyrənilmiş və bir sıra

qanunauyğunluqlar aşkar edilmişdir. Öyrənilən xassələr sırasına mikrobərklik, sıxlıq, istidən xətti genişlənmə, istilik tutumu, istilikkeçirmə, şüasındırma, dielektrik nüfuzluğu və s. daxildir (cədv. 3).

Tərkib-xassə asılılığını aydın təsəvvür etmək üçün sintez edilmiş şüşələrin mikrobərkliklərinin və istidən xətti genişlənməsinin kationların miqdarından asılılığının qra-

fikləri qurulmuşdur (şək. 2 və 3). Qrafiklərdən görünür ki, şüşələrin mikrobərəkliyi MgO/Na₂O nisbətinin artması istiqamətində

tədricən azalır. İstidən xətti genişlənmə (İXGƏ) isə Na₂O-nin miqdarı artdıqca düzxətli olaraq artır.

Cədvəl 2. Na, Mg-alümosilikat şüşələrinin kristallaşma məhsullarının rentgenfaza analizinin nəticələri

Ş-1		Ş-2		Ş-3		Ş-4		Ş-5	
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
6.61	5	5.98	5	5.94	5	8.752	10	6.51	5
5.91	5	4.98	5	5.73	5	7.302	24	6.27	5
4.86	10	4.23	100	5.10	5	5.85	10	5.83	10
4.56	5	3.95	5	4.77	5	5.753	30	5.70	10
4.23	95	3.84	5	4.42	90	5.365	10	4.67	5
3.72	5	3.37	5	3.98	5	5.096	10	4.54	5
3.51	5	2.84	5	3.36	10	4.73	24	4.19	100
3.16	10	2.52	95	3.26	5	4.54	18	3.91	5
2.91	5	2.46	5	3.00	5	4.206	100	3.67	5
2.62	35	2.34	5	2.84	5	3.866	45	3.61	5
2.58	100	2.25	5	2.76	5	3.36	10	3.35	10
2.47	15	2.12	5	2.54	100	3.27	10	3.04	5
2.41	5	2.03	5	2.47	20	3.22	10	2.96	5
2.10	5	1.85	10	2.26	5	3.02	27	2.88	5
2.04	5	1.67	5	2.13	5	2.91	10	2.75	10
1.83	10	1.49	25	1.94	5	2.76	23	2.66	10
1.67	5			1.83	10	2.58	70	2.58	90
1.65	5			1.72	5	2.46	45	2.46	15
1.49	20			1.69	5	2.34	27	2.52	10
				1.41	30	2.294	45	2.11	10
						2.164	10	1.74	10
						2.08	10	1.68	10
						2.03	20	1.49	30
						1.74	20		

Cədvəl 3-də diqqəti cəlb edən xassələrdən biri də şüşələrin dielektrik nüfuzludur. Məlum olduğu kimi, bu kəmiyyət dielektriklərdə elektrik yükünün zəifləməsini xarakterizə edir və özü də, bilavasitə materialın polyarlaşması ilə əlaqədardır.

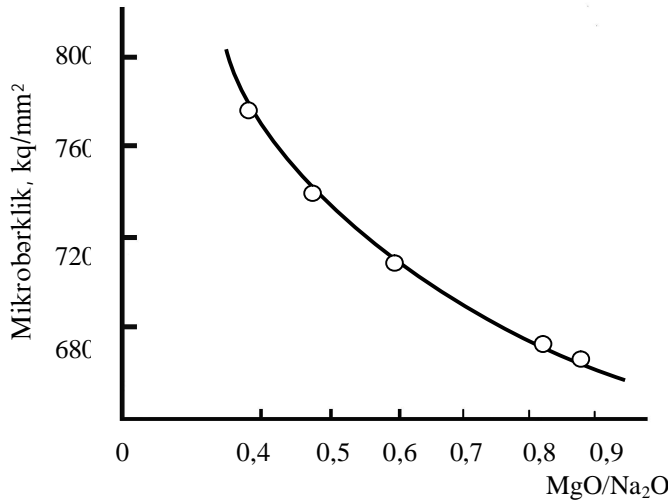
Quruluş xüsusiyyətlərinin kimyəvi davamlılığa təsirini öyrənmək məqsədilə sintez edilmiş şüşələrin və onların kristallaşma məhsullarının aqressiv mühitlərdə (su, turşu və qələvi) davamlılıqları tədqiq edilmişdir.

Cədvəl 3. Na, Mg- alümosilikat şüşələrinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri

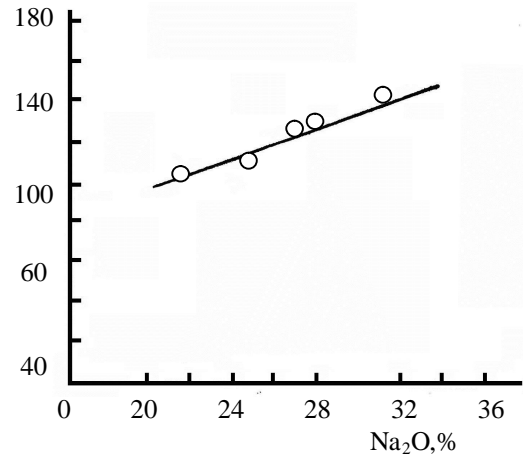
Xassələr	Şüşələr				
	Ş-1	Ş-2	Ş-3	Ş-4	Ş-5
Sıxlıq, q/sm ³	3.34	2.64	2.69	2.63	2.71
İstidən xətti genişlənmə, 1/dər.10 ⁻⁷	146.09	123.44	125.71	105.89	108.75
İstilik tutumu, kal/qdər	207.31	202.869	202.626	205.351	207.55
Şüasındırma əmsali, (n _D)	1.51	1.49	1.50	1.49	1.50
Dielektrik nüfuzluğu	10.55	9.80	10.28	9.81	10.26
İstilikkeçirmə əmsali, kal/sm·san·dər 25°C	175.99	190.524	171.709	173.237	168.398
-100°C	249.78	263.63	272.81	289.17	292.61
0°C	277.7	291.986	296.09	319.29	315.09
+100°C	245.70	261.93	265.33	285.66	279.26
Mikrobərəklik, kq/(mm ²)	780	750	720	680	680
Yumşalma temperaturu, T _y , °C	760	800	830	640	830
Kristallaşma temperaturu, T _{kr} , °C	915	950	960	770	960

Sintez edilmiş Na, Mg-alümosilikat şüşələrinin kimyəvi davamlılıqları onların 2–2.5 mm ölçüyə malik nümunələrinin (nümunə çəkisi 2 q) müvafiq mühitlərdə çəki itgisinə görə təyin edilmişdir. Onların kimyəvi davamlılığı qələvi (NaOH), turş (HCl) və neytral (H₂O) mühitlərdə 96 saat müddətində otaq temperaturunda təyin edilmişdir. Nəticələr göstərir ki, (cədvəl 4)

şüşələrin hamısı qələviyə davamlıdırlar, turş mühitdə isə parçalanırlar. Ş-1, Ş-2 və Ş-5 bu mühitdə tamamilə həll olurlar. Cədvəl 4-dən həm də görünür ki, sintez edilmiş Na, Mg-alümosilikat şüşələri və onların kristallaşma məhsulları fərqli kimyəvi davamlılıqla xarakterizə olunurlar. Beləki, bütün şəraitlərdə (NaOH, HCl mühitlərində) kristall halları daha yüksək davamlılığa malikdirlər.



Şək. 2. Şüşələrin tərkibindəki MgO/Na₂O nisbəti ilə onların mikrobərklikləri arasında asılılıq



Şək. 3. Şüşələrin İXGƏ-nin tərkiblərindəki Na₂O-nun miqdarından asılılığı

Beləliklə, şüşələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsindən alınan nəticələr göstərir ki, alümosilikat şüşələrinin tərkibində Na₂O və MgO oksidlərinin birgə iştirakı onların istidən xətti genişlənməsini ~2 dəfə artırır, şüasındırma əmsalları ən şəffaf silikat şüşələrinin əmsallarının 1,5–2,0 həddinə daxil olur [175–178], analoji şüşələrlə müqayisədə mikrobərklikləri ~100 vahid yüksəlir, yumşalma və kristallaşma prosesləri yuxarı temperaturlarda baş verir, dielektrik nüfuzluğu yüksələrək kondensator

xassəsi kəsb edir, qələvi mühitdə yüksək davamlılıq nümayiş etdirir və s. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, bütün bu xassələrin yaranmasını təkcə metal oksidlərinin miqdarları və nisbətləri ilə əlaqələndirmək doğru olmazdı. Odur ki, bu halda, şüşə əmələgəlmə proseslərinin «tarixinə», ilkin maddələrin təbiətlərinin də rolunu nəzərə almaq lazımdır. Başqa sözlə şüşə kompozisiyasının komponentlərinin «yaxın» və «uzaq» nizamlarının diqqətdə saxlanması vacib hesab edilməlidir.

Cədvəl 4. Na, Mg-alümosilikat şüşələrinin və onların kristallaşma məhsullarının kimyəvi davamlılıqlarının müqayisəsi

Mühit	Ş-1		Ş-2		Ş-3		Ş-4		Ş-5	
	şüşə	kristal	şüşə	kristal	şüşə	kristal	şüşə	kristal	şüşə	kristal
H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2N NaOH	0.14	0	0.38	0	0.43	0	0.38	1.6	0.14	0.8
4% HCl	100	18.7	100	28.2	73.01	13.2	45.97	34.5	100	14.2

ƏDƏBİYYAT

1. Г.М.Алиева, Д.М.Ганбаров, Н.А.Мамедова, Ф.М.Иманов. // Аз.хим.ж. 2004. №3. С.131-133.
2. Бабаев М.К. Дис... кан.хим.наук. Баку. ИНФХ АН Аз.Р. 1989. 178 с.
3. Сопожкова Л.А., Мусняченко В.Д., Асланова М.С., Гутько А.Д. //Стекло и керамика 1981. №8. С.14.
4. Д.М.Ганбаров, Аллахвердиев И.П., Гасымов В.А., Джалаладинов Ф.Ф. // Физика и химия стекла.1994. т. 20. №1. С. 136.
5. Будников П.П., Азаров К.П., Кешисян Т.Н. // Украинский хим. журн. 1963. т. 29. вып. 2. С.215-1219.
6. Гаприндашвили Г.Г. Автореф. дис.. к.н. Тбилиси. 1965.
7. Сулейманов С.Т. Стекла и стеклокристаллические материалы из горных пород Казахстана. Алма-ата. Изд. Наука. 1969. С.305.
8. Верулашвили Р.Д., Габуния Л.В., Габуния Н.В., Хартишвили Л.С. //Стекло и керамика 1983. №10. С. 16-17.
9. Кутателадзе К.С., Верулашвили Р.Д. //Стекло и керамика. 1968. №5. С.19.
10. Сапожкова Л.А., Мусняченко В.Д., Асланова М.С., Гутько А.Д. //Стекло и керамика. 1981. №8. С. 14-16.

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
Na, Mg- АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**

Г.М Алиева, Ф.М Иманов, А.Ш.Алиев, Н.А.Иманова, Д.М.Ганбаров

На основе природного вулканического стекла и антигорита в присутствии соды синтезированы Na, Mg-алюмосиликатные стекла, изучены процессы их кристаллизации и некоторые физико-химические свойства. Установлена зависимость этих свойств от их химического состава.

SYNTHESIS, CRYSTALLIZATION AND SOME OTHER PROPERTIES OF NA, MG-ALUMOSILICATE GLASSES

G.M Aliyeva, F.M.Imanov, A Sh.Aliyev, N.A.Imanova, D.M.Ganbarov.

On the basis of the natural volcanic glass and antihorite in the presence of soda there have been synthesized Na, Mg-alumosilicate glasses, the processes of their crystallization and some physico-chemical properties studied. Dependence of these properties on their chemical composition established.