

О ВЛИЯНИИ КВАРЦА НА ПРОЦЕСС ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОГО БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА

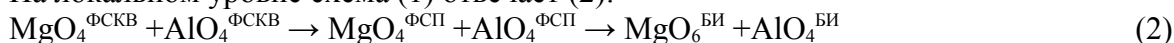
Демина О.И., Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: d-olka@yandex.ru*

Рассмотрение проблем химического взаимодействия между реагентами в твердофазном синтезе (ТФС) важно как с теоретической, так и с практической точки зрения. Однако в этой проблеме еще не пройдена стадия накопления данных по конкретным системам. В частности, недостаточно изучены закономерности фазообразования в субсолидусной части системы $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$ в области формирования бериллиевого индиалита (БИ, идеальный состав $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$), перспективного по ряду аспектов [Дёмина, Михайлов, 1993]. В основе этого четырехкомпонентного соединения лежат октаэдры MgO_6 и тетраэдры AlO_4 , катионы-хозяева которых могут менять свое координационное число (КЧ). Так, ранее [Мамонтова и др., 2010] при использовании в качестве SiO-компонента тетраэтоксисилана $(C_2H_5O)_4Si$ (ТЭОС) из исходного состава ксерогеля $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ конечный продукт (БИ^{3Г}) сформировался в результате последовательной смены веществ (рис. 1а):

ксерогель → фаза со структурой кварца (ФСКВ) → фаза со структурой петалита (ФСП) → БИ^{3Г} (1)

На локальном уровне схема (1) отвечает (2):



Причем БИ^{3Г} начал образовываться при температуре 900°C совместно с ФСП, а конечный продукт состоял практически нацело из БИ^{3Г}.

С другой стороны, установлено [Михайлов, Дёмина, 2010], что при задании дефицита по SiO_2 в исходной шихте с концентрацией BeO (C^{BeO}), отвечающей одной формульной единице, твердофазно синтезируется конечный слиток, состоящий на 95-98% из БИ. Было неясно, приведет ли к монофазности создание шихты с $C^{BeO}=1$ форм.ед., близкой к составу ксерогеля ($Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$). Так же, интерес представляет исследование влияния замены $SiO_2^{ТЭОС}$ природным кварцем на фазообразование нестехиометричного БИ.

Решению данных проблем и посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента. Исходные шихты представляли собой смеси сухих оксидов BeO (ч), MgO (чда), Al_2O_3 (хч) и SiO_2 (природный кварц, по чистоте соответствующий реактиву «осч»). Соотношение компонентов в смесях отвечало формулам $Mg_{1.83}BeAl_{2.33}Si_{5.83}O_{18}$ и $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$. Шихта измельчалась до порошка с преобладающим размером частиц $d_{np} = 1-9$ мкм, что лучше, чем при использовании рентгеноаморфного SiO_2 (4-10 мкм) [Михайлов, 2011].

Режим ТФС включал нагрев исходных шихт в воздушной атмосфере до температур (°C): 835, 1000, 1150, 1200, 1250, 1300, 1320, 1340 и закалку продуктов на воздухе после часовых выдержек на каждой температурной полке. Спекание шихты проводилось в алундовых тиглях в печи с SiC-нагревателями оригинальной конструкции. Регулирование и контроль температуры в печи обеспечивался регулятором температуры ПРОТЕРМ-100, самописцем КСП-4 в комплекте с термопарами ПР30/6. Максимальная температура твердофазного синтеза (1340°C), $T_{ТФС} = T_{пл} \times 0,98$ [Михайлов, 2011]. Температура плавления данной композиции (1371°C) установлена ранее [Михайлов и др., 2007] методом дифференциально-термического анализа (ДТА, дериватограф STA 449). Продукты ТФС исследовались рентгенофазовым методом (РФА) и кристаллооптически.

Результаты. Данные РФА анализа ТФС в смеси $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ приведены на рис 1. Видно, что ТФС с использованием кварца радикально отличается от подобного процесса при применении $SiO_2^{ТЭОС}$: по качественному составу промежуточных продуктов, по температурным интервалам выделения однотипных фаз и по соотношению фаз в конечном

продукте. Так, при использовании кварца характерно: 1) развитие значительного количества (~15%) шпинели (фазы построенной из MgO_4 и AlO_6) в широком интервале

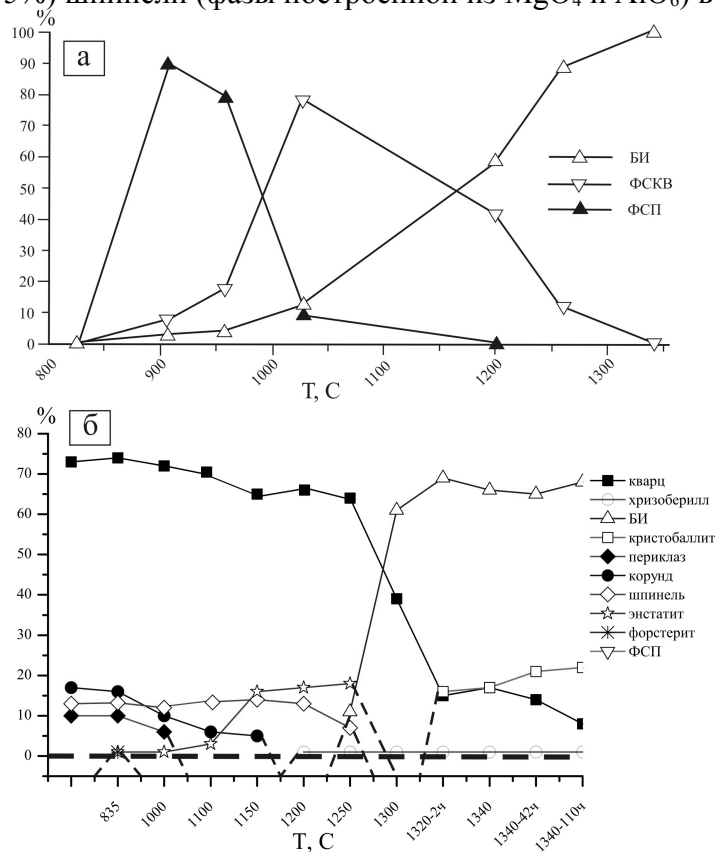


Рис. 1 Соотношение кристаллических фаз в ТФС смеси $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ при использовании SiO_2^{T30C} [Михайлов и др., 2007] (а) и природного кварца (б).

температур процесса (ниже $835^\circ C$ до $\sim 1250^\circ C$); 2) проявление относительно небольших количеств (~9%) ФСП (другой фазы с MgO_4 в качестве видообразующего элемента) при $1200-1250^\circ C$; 3) преобразование значительного количества кварца (~40%) в кристобалит в интервале $1250-1300^\circ C$ со слабой интенсивностью этого процесса после $1300^\circ C$ вплоть до окончания опыта ($1340^\circ C$, 152 ч), а также наличие большого количества непрореагировавшего кварца и новообразованного кристобалита в конечном продукте; 5) смещение начала формирования целевого соединения (БИ) в область высоких температур (выше $1200^\circ C$) и высокая доля новообразованного БИ. Таким образом, фазовый портрет этого процесса - по терминологии [Михайлов, 2009], можно выразить в виде следующей схемы¹: $SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + MgO (\text{пер}) + BeO (\text{бр.}) \rightarrow SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + MgO (\text{пер}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + BeO (\text{бр.}) + MgAl_2O_4^2 (\text{шп}) + Mg_2Si_2O_6 + Mg_2SiO_4 \rightarrow SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + MgO (\text{пер}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + BeO (\text{бр.}) + MgAl_2O_4 (\text{шп}) + Mg_2Si_2O_6 + Mg_2SiO_4 + \text{ФСП} \rightarrow SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + MgO (\text{пер}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + BeO (\text{бр.}) + MgAl_2O_4 (\text{шп}) + Mg_2Si_2O_6 + Mg_2SiO_4 + \text{ФСП} + BeAl_2O_4 (\text{хрб}) + BI_{ТФС}^{KB} \rightarrow BI_{ТФС}^{KB} + SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + SiO_2 (\text{крб}) + MgAl_2O_4 (\text{хрб}) \rightarrow BI_{ТФС}^{KB} + SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + SiO_2 (\text{крб})$.

Характерный вид фаз в конечном слитке ТФС композиции $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ при использовании природного кварца в качестве прекурсора представлен на рис 2. При скрещенных николях четко выделяется кварц, который окружен ассоциацией БИ и кристобалита.

РФА продуктов твердофазного процесса в другой композиции – $Mg_{1.83}BeAl_{2.33}Si_{5.83}O_{18}$ – представлен на рис. 3. Видна близость фазового портрета процесса ТФС в этой смеси к наблюдавшемуся в предыдущей композиции $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$. Подчеркнем, что

¹ При обозначении фаз приняты следующие сокращения: пер – периклаз, кор – корунд, энст – энстатит, фор – форстерит, шп – шпинель, хрб – хризоберилл, крб – кристобалит, кв – кварц, бр – броммелит.

² Жирным шрифтом обозначены новообразованные фазы каждого этапа процесса.

конечные продукты процесса ТФС этих двух составов близки по содержанию фаз: ~70% БИ, ~20-25 % кристобалита, ~5-10% кварца.

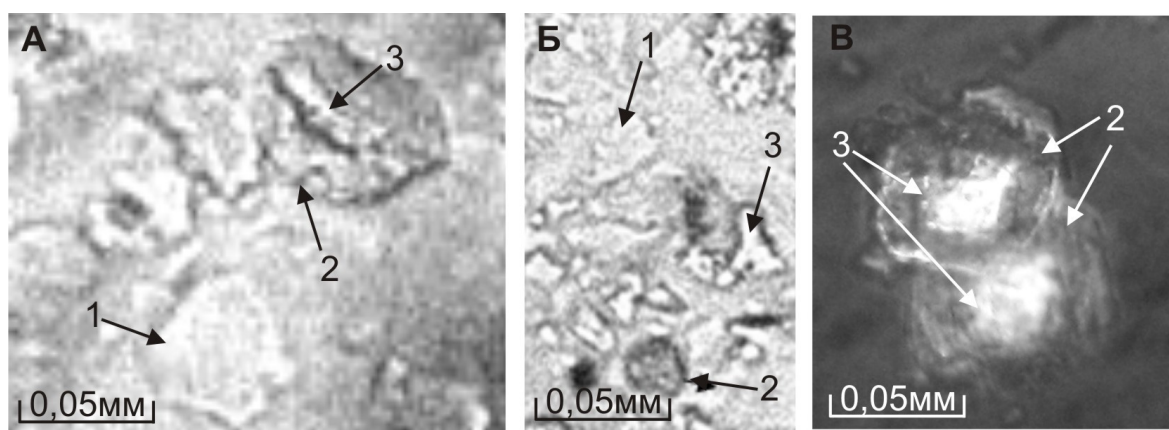


Рис. 2. Характер выделения соединений, образованных при ТФС: 1 – БИ; 2 – кристобалит; 3 – кварц, проходящий свет (А, Б); кристобалит образовавшийся вокруг зерен кварца, николи скрещены (В).

Обсуждение результатов. Наиболее интересным результатом работы является многовариантность путей преобразования координационных чисел (КЧ) Mg и Al в этих процессах. Это ясно видно из представления фазовых портретов, описанных выше, в виде схемы (3) локального уровня:

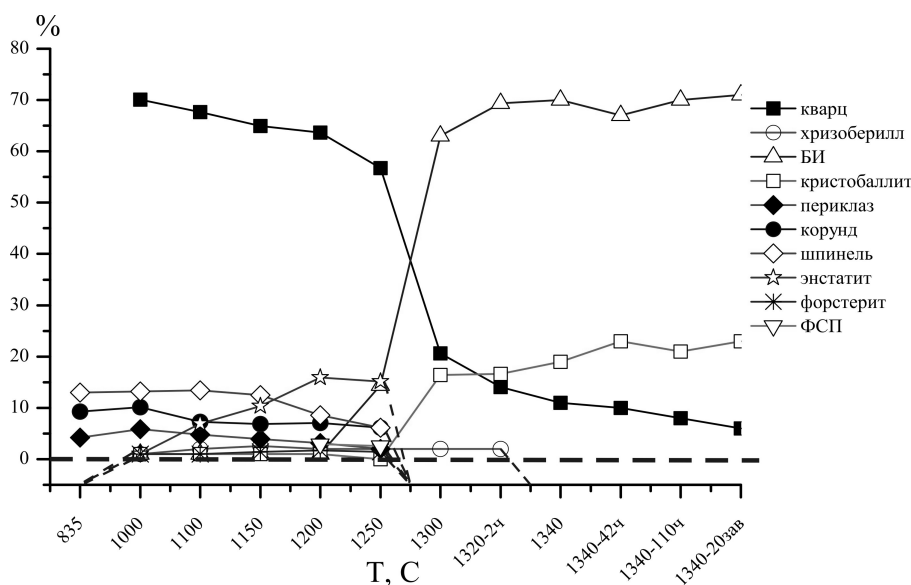
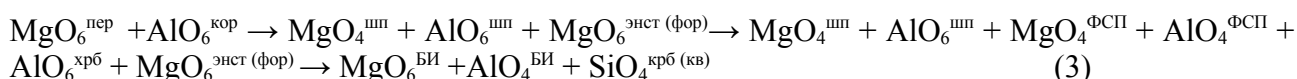
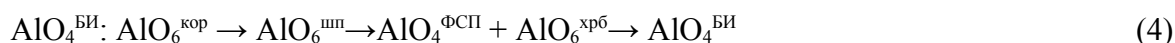


Рис 3. Результаты РФА анализа кристаллических фаз смеси $\text{Mg}_{1.83}\text{BeAl}_{2.33}\text{Si}_{5.83}\text{O}_{18}$ при использовании природного кварца.

Из данной схемы можно сделать вывод, что КЧ^{Mg} преобразуется из шестикоординированного состояния ($\text{MgO}_6^{\text{пер}}$) в четырехкоординированное в двух фазах: шпинели ($\text{MgO}_4^{\text{шп}}$) и ФСП ($\text{MgO}_4^{\text{ФСП}}$), затем трансформируется обратно в MgO_6 в БИ. Так реализуется более сложный «маятниковый» механизм, чем выявленный ранее при ТФС стехиометричного БИ^{СТ} [Мамонтова и др., 2010]. Для КЧ^{Al} характерна одновременная «маятниковость» и «векторность» поведения (4). Полиэдр $\text{AlO}_6^{\text{шп}}$ при постепенном повышении температуры преобразуется в $\text{AlO}_4^{\text{ФСП}}$ и $\text{AlO}_6^{\text{хрб}}$, а затем трансформируется в



Подчеркнем, что, судя по взаимоотношению фаз в рассматриваемых твердофазных процессах (рис 1б и 3) именно блоки шпинели ($\text{MgO}_4^{\text{шп}}$ и $\text{AlO}_6^{\text{шп}}$) преобразуются в $\text{MgO}_4^{\text{ФСП}}$ и $\text{AlO}_4^{\text{ФСП}}$. Можно предположить, что судя по [Печерская и др., 2005] $\text{MgO}_4^{\text{ФСП}}$ и $\text{AlO}_4^{\text{ФСП}}$ преобразуются в $\text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}}$ через расплав. Видно, что описанный выше локальный уровень ТФС для состава $\text{Mg}_{1.81}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{5.84}\text{O}_{18}$ с участием природного кварца более сложен, чем векторный механизм для KЧ^{Mg} , реализованный в случае использования ТЭОС [Михайлов и др., 2007].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-05-00172).

Литература

Демина Т.В., Михайлов М.А. Образование бериллиевого индиалита при твердофазном взаимодействии в системе // Минералогический журнал. 1993. Т. 15. № 1. с. 61-70.

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А. Формирование бериллиевого индиалита в субсолидусной области при золь-гель методе подготовки прекурсора // Известия Сибирского отделения секции наук о земле РАЕН. «Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых». 2010. № 2 (37). С. 77-82.

Михайлов М.А. Создание фазовых портретов вещества – новое направление описания его структурных состояний с использованием понятий кристаллохимии // Тез. докл. XVII Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, С.-Пб, 2011, с. 54-55.

Михайлов М.А., Демина Т.В. Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 718-725.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы $\text{MgO-BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // ЗРМО. 2007. № 7. С. 199-213.

Михайлов М.А., Козлов А.Н., Богданова Л.А., Демина Т.В. О роли расплава при твердофазных процессах // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле», Москва, 2009. С. 203.

Печерская С.Г., Михайлов М.А., Богданова Л.А., Пройдаков А.Г. Применение механической активации для твердофазного синтеза бериллиевого индиалита // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. с. 313-316.