

С. В. ЛЫСАК, М. Е. ДРИЖЕРУК
ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПЕРЕХОДА ДИСТЕНА В МУЛЛИТ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 21 II 1972)

В структуре дистена атомы кислорода находятся в положениях, приблизительно соответствующих кубической плотной упаковке, в которой 10% тетраэдрических междуузлий занимают атомы кремния, а 40% октаэдрических междуузлий — атомы алюминия. Половина из этих октаэдров AlO_6 образует цепочки, параллельные оси c , которые связаны вместе тетраэдром SiO_4 и добавочным октаэдром AlO_6 ⁽¹⁾. Дистен имеет триклинную сингонию, пространственная группа $C_2^1 = P1$. По данным ⁽²⁾, параметры решетки дистена: $a = 7,112$, $b = 7,844$, $c = 5,574$ Å; $\alpha = 90,09^\circ$, $\beta = 101,11^\circ$, $\gamma = 105,99^\circ$.

Фазовый переход дистена, как и других полиморфов силлиманитовой группы, происходит при высокой температуре диффузионным путем по схеме распада пересыщенных твердых растворов с образованием нового химического соединения — муллита



Элементарная ячейка муллита имеет ромбическую сингонию с постоянными $a = 7,58$, $b = 7,68$ и $c = 2,28$ Å и содержит 1,36 атомов кремния, 4,64 атомов алюминия и 9,68 атомов кислорода. Пространственная группа $D_{2h}^9 = Pbam$. Структура муллита является дефектной и обладает статистическим заполнением некоторых положений атомов ⁽³⁾.

Все модификации Al_2SiO_5 отличаются друг от друга как физико-химическими свойствами, так и характером разложения на муллит и кремнезем. Дистен — наиболее легко трансформирующаяся модификация из всех полиморфов. В работе изучался переход дистена в муллит в температурном интервале 1100—1400° С с выдержками 4, 8, 12 и 24 часа, а также при помощи высокотемпературной рентгенографии. Содержание фаз определялось при помощи рентгенографии и инфракрасной спектроскопии по разработанной методике количественного фазового анализа. Дополнительно проводились микроскопические исследования. Разумное использование различных методов анализа позволяет однозначно решить вопрос о количественных соотношениях, наблюдаемых при фазовом превращении дистена.

На рис. 1 приведены температурно-концентрационные кривые перехода дистена в муллит. Как видно, указанный переход характеризуется интервалом и имеет существенно выраженный кинетический характер. При увеличении выдержки снижается температура, при которой скорость реакции максимальна.

Для теоретического изучения диффузионных характеристик при распаде пересыщенных твердых растворов необходимо знать соответствующие кинетические коэффициенты и термодинамические характеристики сосуществующих фаз. Если при фазовом превращении новая фаза отличается от старой составом и структурой, то последовательно протекающие процессы диффузии растворенного вещества и перестройки решетки растворителя являются промежуточными стадиями сложной реакции. Общая скорость процесса определяется наиболее медленно реализуемым звеном. В случае перехода дистена таким звеном, по всей вероятности, является диффузия кремния. Однако этот вопрос выяснен недостаточно.

Выполненные нами исследования показали, что при 1100° даже после 24-часовой выдержки муллит не обнаружен ни одним из использованных

методов. Однако изучение рентгенограмм соответствующих образцов показало, что уже после обжига при 1100° в течение 4 час. происходит некоторая подготовка структуры к переходу, заключающаяся в незначительном смещении определенных атомов с положений, которые они занимали в дистеновой структуре. Это фиксируется заметным перераспределением интенсивностей некоторых максимумов на дифрактограмме.

При микроскопическом исследовании продуктов обжига дистена при 1100° 24 часа наблюдается образование в краевой части некоторых зерен дистена тончайших реакционных каемок шириной менее $2\text{ }\mu$, обладающих

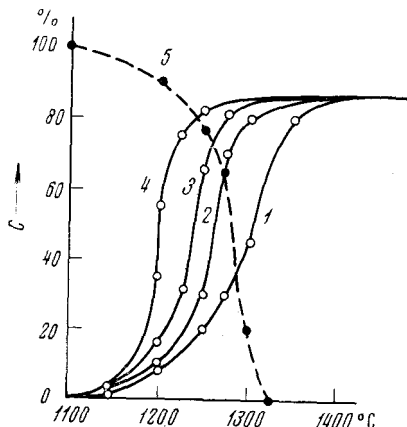


Рис. 1

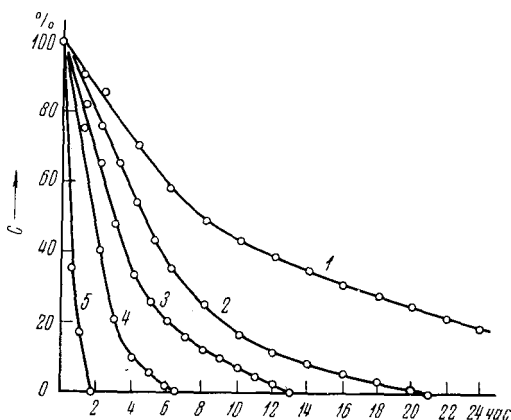


Рис. 2

Рис. 1. Температурно-концентрационные кривые перехода дистена в муллит при разных продолжительностях обжига: 1 и 5 — обжиг 4 часа, кривые муллитовой и дистеновой фаз соответственно; 2, 3, 4 — обжиг 8, 12 и 24 часа соответственно

Рис. 2. Кинетические кривые концентрации дистена для разных температур обжига: 1 — 1225° ; 2 — 1250° ; 3 — 1275° ; 4 — 1300° , 5 — 1325° C

резко меньшим, чем у дистена, показателем преломления. С повышением температуры обжига ширина каемок возрастает. Видно, что они представляют собой тонковолокнистый агрегат муллита и изотропной фазы (стеклоподобного вещества) с суммарным показателем преломления, колеблющимся в пределах от 1,610 до 1,620.

Инфракрасная спектроскопия также фиксирует некоторые изменения, происходящие со структурой дистена при 1100° . Так, полосы поглощения 950 и 755 см^{-1} становятся более диффузными. Количественный фазовый анализ показывает некоторое незначительное уменьшение дистена. Указанные признаки можно объяснить некоторым изменением длины связей при статистическом выходе определенных атомов из положений, соответствующих равновесной дистеновой структуре.

Таким образом, при 1100° дистен начинает проявлять первые признаки структурных изменений, которые, однако, происходят по поверхности зерен, являясь незначительными даже после длительных выдержек при этой температуре и связаны с процессами диффузии.

Кремнезем, выделяющийся из дистена при разложении его, появляется на рентгенограммах в виде кристобалита после обжига при температурах 1300° и выше или после длительных выдержек при более низких температурах. Более низкие температуры и короткие выдержки недостаточны для процесса кристаллизации SiO_2 .

Изучение кинетики перехода дистена в муллит проводилось путем определения количеств обеих фаз в течение изотермических выдержек при разных температурах. На рис. 2 приведены кривые концентрации дистена при изотермических выдержках в температурном интервале $1225\text{--}1325^{\circ}$.

Полученные результаты показывают, что переход протекает со сравнительно небольшой скоростью, существенно уменьшающейся с понижением

температуры. Так, изотермическая выдержка при 1325° приводит к практически полному завершению перехода в течение 2 час., тогда как при 1225° изменение фазового состава происходит настолько медленно, что для полного перехода необходимо несколько десятков часов.

Считая скорость превращения пропорциональной количеству непревращенной к данному моменту части дистена, т. е. $dC_{\text{дист}}/dt = -qC_{\text{дист}}(t, T)$ и интегрируя, получим выражение для количества дистена в момент времени t

$$C_{\text{дист}}(t) = e^{-qt},$$

которое аналогично полученному в ⁽⁵⁾ уравнению для кинетики изотермического превращения аустенита в мартенсит, а также полученному в ⁽⁶⁾ выражению для кинетики полиморфного превращения двуокиси циркония.

Обработка кинетических кривых представлена на рис. 3. Скорость перехода (наклон q прямой на рисунке) уменьшается при понижении температуры изотермической выдержки.

Приняв для q экспоненциальную зависимость от температуры ⁽⁵⁾

$$q = A \exp(-U/kT),$$

где U — энергия активации процесса перехода, можно по графику, построенному в координатах $\lg q - 1/T$ (рис. 4), найти величину энергии активации. Она оказалась равной ~ 13 ккал/моль и по порядку величины сравнима с энергией самодиффузии ионов O из SiO_2 , равной 23 ккал/мол ⁽⁷⁾.

Для перехода дистена в муллит характерно то, что после окончательного разложения дистена количественный фазовый анализ не показывает максимального содержания муллита, которое следует ожидать по расчету. Кроме того, в некоторых случаях сумма концентраций фаз дистена, кремнезема и муллита определялась с ошибкой, превышающей погрешность эксперимента. Особенно это относится к температурам, требующим коротких выдержек для полного перехода дистена.

Опыты, проведенные с увеличением температуры обжига до 1500° и выше, позволили объяснить это явление недостаточной степенью упорядочения решетки муллита при тех сравнительно низких температурах, при которых происходит переход. Это влечет за собой уширение дифракционных максимумов муллита, которое с необходимостью увеличивает погрешность при количественном определении фазы.

Другой причиной этого эффекта может быть несинхронность двух этапов перехода — разложения дистена и образования муллита. Рентгеновский фазовый анализ показывает, что при 1400° процесс перехода дистена в муллит заканчивается уже в процессе подъема температуры. Этот результат подтверждают данные инфракрасной спектроскопии. В температурном интервале $1350-1400^\circ$ дистен не обнаруживается и микроскопически, а суммарный показатель новообразований повышается до 1,620—1,630. Тончайшие волокна (иголки) муллита располагаются ориентированно-перпендикулярно контурам бывших зерен дистена. При температуре обжига 1750° муллит кристаллизуется в форме призматических кристаллов.

Наши опыты подтвердили соображения ⁽⁸⁾ относительно характера разложения дистена, имеющего направление с поверхности зерна во внутрь, поскольку была получена существенная зависимость температурных характеристик перехода от величины зерновой фракции. Для образцов природной зернистости с большим зерном ($\sim 100 \mu$) нужно значительно повышать и температуру и выдержку для того, чтобы получить такой же эффект, как и для образцов мелкозернистой фракции ($\sim 20 \mu$).

На основании данных прецизионного измерения межплоскостных расстояний можно утверждать, что в процессе перехода не наблюдается никакого смещения максимумов линий дистена и муллита, т. е. твердых растворов между фазами дистеном, муллитом и кремнеземом не образуется.

После обработки дистена, полностью перешедшего в муллит, плавиковой кислотой с целью растворения кремнезема и выделения муллита был

сделан химический анализ нерастворимого в HF остатка образца дистена после обжига при 1750° 4 часа. Получили:

SiO_2 28,34%; Al_2O_3 71,08%; Fe_2O_3 0,22%; TiO_2 0,33%.

Количество нерастворимого остатка составляло $\sim 84,75\%$. Эти данные хорошо совпадают с аналитическим расчетом муллита из дистена при полном его разложении с учетом наличия незначительных количеств стекло-

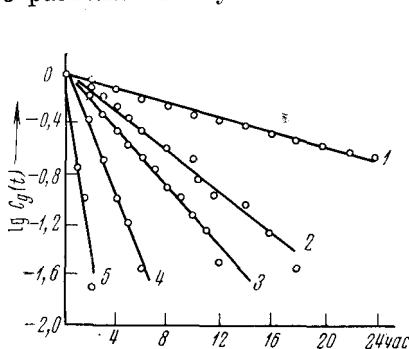


Рис. 3. Результаты обработки кинетических кривых рис. 2

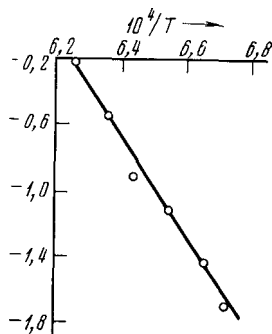


Рис. 4. Зависимость q от температуры

фазы между кристаллами муллита даже после обработки плавиковой кислотой. Такой же состав показали и данные рентгеновского анализа.

Отличительной особенностью фазового перехода дистена являются существенные объемные изменения, которые приводят к растрескиванию и даже к рассыпанию образцов после обжига, что, в свою очередь, затрудняет измерение объемных изменений.

Увеличение объема вытекает из существенных различий в удельных весах дистена и муллита. Удельный вес дистена колеблется от 3,53 до 3,67 г/см³ (¹), а муллита — 3,15—3,16 г/см³ (⁴). Если учесть, что смесь муллита со стекловидной эвтектикой, получающаяся как окончательный продукт реакции муллитизации дистена, имеет еще меньший удельный вес (⁹), то при пересчете на удельные объемы можно установить увеличение объема при переходе дистена в муллит на $\sim 20\%$, что достаточно хорошо подтверждается на практике.

Проведенное нами измерение объемного роста на образцах природной зернистости показало увеличение его до $\sim 23\%$ при обжиге в течение 4 час. при 1400° . Под микроскопом наблюдается растрескивание таких зерен дистена в краевой части. Замедленный обжиг усиливает влияние спекания, поэтому образцы, обожженные при температурах $1225\text{—}1275^{\circ}$ в течение длительных выдержек оказались значительно более плотными. Таким образом, говоря об увеличении объема вследствие кристаллографических превращений, необходимо учитывать методику проведения работы и то обстоятельство, что преобладанию увеличения объема над спеканием способствует быстрый обжиг.

В заключение выражаем благодарность Б. Г. Алапину за помощь в обсуждении результатов и Э. Л. Карякиной за получение инфракрасных спектров исследованных образцов.

Украинский научно-исследовательский
институт огнеупоров
Харьков

Поступило
14 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. W. Burnham, Zs. Kristallogr., 118, 5/6, 337 (1963). ² X-Ray Powder Data File, Spec. Techn. Publ., Philadelphia, 48, 1961. ³ W. Eitel, Ber. Deut. Ker. Ges., 18, 41, 2 (1937). ⁴ С. Дюровиц, Кристаллография, 7, 3, 339 (1962). ⁵ Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, ДАН, 61, 83 (1948). ⁶ Б. Я. Сухаревский, Б. Г. Алапин, А. М. Гавриш, ДАН, 156, № 3, 677 (1964). ⁷ Р. J. Harrop, J. Mater. Sci., 3, 206 (1968). ⁸ J. W. Greig, Am. Ceram. Soc., 8, (8), 465 (1925). ⁹ К. Тома, Р. Фурноу, Достижения в огнеупорном производстве, 1962, стр. 108.