

В. М. ЖУКОВСКИЙ, Ц. М. РАЙТБУРД, Е. В. ТКАЧЕНКО

ФАКТОРЫ, УСКОРЯЮЩИЕ ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 I 1973)

Принято считать, что процессы минералообразования, протекающие в природе, практически не связаны с диффузионным массопереносом в твердом теле из-за его чрезвычайно малой скорости (¹). Данные, на основе которых делался подобный вывод, получены, как правило, на монокристаллических объектах, обладающих почти идеальной структурой (^{2, 3}). Но, как известно, реальные твердые тела имеют в зависимости от условий образования различные структурные несовершенства (дефекты, примеси), в результате чего они пронизаны путями повышенной подвижности компонентов решетке.

В связи с этим можно утверждать, что скорость реальных процессов минералообразования, осуществляющихся в твердой фазе, является функцией степени неупорядоченности образующихся фаз, зависящей от природы исходных веществ и внешних условий — температуры, состава и давления газовой атмосферы и т. д. Кроме того, можно ожидать, что особенно несовершенной структурой и соответственно высокой подвижностью ионов будут обладать кристаллы в процессе их образования.

Отсюда скорость образования веществ за счет взаимодействия в твердой фазе будет определяться некими «эффективными» значениями коэффициентов диффузии, существенно отличающихся от самодиффузии компонентов, полученных на монокристаллах.

В настоящей работе влияние указанных факторов рассмотрено на модели процесса образования повеллита (CaMoO_4). Изучались коэффициенты самодиффузии Ca и Mo в моно- и поликристаллах повеллита и эффективные коэффициенты диффузии Mo в процессе твердофазного синтеза повеллита из MoO_3 и CaO или CaCO_3 .

Характеристика препаратов приведена в (^{4, 5}). В этих же публикациях показано, что синтез CaMoO_4 при твердофазном взаимодействии MoO_3 с CaO (CaCO_3) осуществляется в диффузионном режиме, за счет переноса ионов молибдена и сопряженной с ними диффузии кислорода через разделяющий исходные компоненты слой продукта реакции CaMoO_4 .

Для получения надежных данных по коэффициентам диффузии в работе применялись следующие принципиально различные методы:

1. Термогравиметрический, с анализом результатов кинетических исследований, выполненных в диффузионном режиме, по данным «степень образования вещества — время» с использованием уравнения Дюнвальда — Вагнера (⁵).

2. Комплекс электрофизических методов, включающий измерения электропроводности, коэффициента термо-э.д.с. и чисел переноса в зависимости от температуры и парциального давления кислорода с использованием соотношения Нернста — Эйнштейна (⁵).

3. Диффузионные таблеточные отжиги, выполненные по методам моделирования реакционных зон с использованием инертных меток и привлечением для расчетов уравнения Фика (⁵).

4. Абсорбционный метод ⁽⁶⁾ с использованием β -радиоактивных изотопов Ca^{45} и изоморфного молибдена W^{185} .

Полученные указанными методами экспериментальные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, коэффициенты самодиффузии металлических компонентов в монокристаллах имеют весьма низкие значения, близкие к соответствующим параметрам большинства оксидных фаз (10^{-13} — 10^{-15} см²/сек). Коэффициенты диффузии этих компонентов в по-

Таблица 1

Коэффициенты диффузии металлических компонентов в CaMoO_4 и CaWO_4 при 800° (метод радиоактивных индикаторов)

Образец	Изотоп	D , см ² /сек
CaMoO_4 , поликристаллический	Ca^{45}	$1,55 \cdot 10^{-13}$
	W^{185}	$1,39 \cdot 10^{-11}$
То же, монокристаллический	Ca^{45}	$7,63 \cdot 10^{-15}$
	W^{185}	$1,04 \cdot 10^{-13}$
CaWO_4 , »	Ca^{45}	$7,0 \cdot 10^{-15}$
	W^{185}	$1,0 \cdot 10^{-13}$

ликристаллических образцах CaMoO_4 , синтезированных из CaO и MoO_3 , имеют большее значение (10^{-11} — 10^{-13} см²/сек).

Еще большее значение коэффициента диффузии Mo наблюдается в заранее синтезированном образце CaMoO_4 из MoO_3 и CaCO_3 (см. рис. 1). Из этого же рисунка видно, что скорость диффузии молибдена в условиях синтеза («реакционная» диффузия) оказывается большей, чем в заранее синтезированных образцах повеллита (ср. кривые 1, 2 и 3).

Эффективные коэффициенты диффузии чувствительны к реакционной способности исходных реагентов. Так, снижение температуры взаимодействия MoO_3 с MeO , MeCO_3 , Me(OH)_2 ⁽⁷⁾ в указанном ряду приводит к образованию продукта с меньшей степенью кристалличности, что существенно ускоряет диффузионный массоперенос за счет увеличения вклада межкристаллитной диффузии (особенно, если взаимодействие развивается с выделением газовой фазы). В частности, даже выдержка предварительно прокаленной (1200°) окиси кальция на воздухе (в течение суток) при $P_{\text{H}_2\text{O}}=23$ мм рт. ст. привела к увеличению коэффициента реакционной диффузии в повеллите почти на три порядка (рис. 2).

CaMoO_4 является полупроводником p -типа. Поэтому разупорядоченность его структуры и скорость сопряженной с молибденом диффузии кислорода должны быть чувствительны к парциальному давлению кислорода. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 2.

Если использовать максимальное из полученных при температуре 650° значение эффективного коэффициента диффузии (10^{-8} см²/сек), то оказывается, что слой повеллита толщиной в 1 м может образоваться при указанной температуре в результате твердофазной реакции за $1,6 \cdot 10^4$ лет, что соизмеримо с принятыми временами процессов минералообразования по другим механизмам.

Повеллит — с точки зрения возможности ускоренного диффузионного механизма его синтеза — не исключительное явление, несмотря на то что при переходе в ряду монокристалл — заранее синтезированный и спеченный поликристалл — поликристалл в процессе твердофазного синтеза скорость диффузии возрастает на несколько порядков (см. рис. 1). Ускоренный массоперенос ионов Mg^{2+} и SiO_4^{4-} в форстерите в процессе реакционной диффузии отмечался, например, в ^(8, 9), а в корунде — в ⁽¹⁰⁾. В работе ⁽¹⁰⁾, в частности, показано, что эффективные коэффициенты диффузии

ионов в Al_2O_3 достигают 10^{-5} см²/сек, в то время как коэффициенты самодиффузии этих ионов в монокристалле на 6—8 порядков меньше.

Полученные результаты следует считать лишь демонстрацией принципиальной возможности ускоренных механизмов диффузии. Однако и они являются достаточными для иллюстрации возможности диффузионного массопереноса в твердой фазе, соизмеримого по своим скоростям с диффузией в расплавах.

Изложенное позволяет считать, что в каждом конкретном случае необходимо тщательное изучение характера разупорядочения твердых фаз,

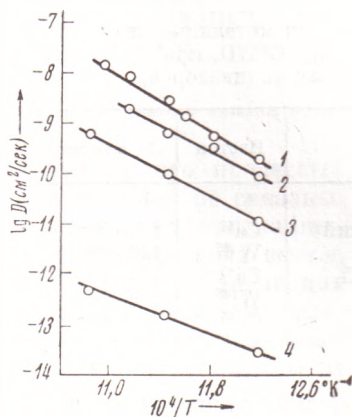


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента диффузии молибдена в различных образцах повеллита. 1, 2 — синтез CaMoO_4 из MoO_3 и CaCO_3 (1 — по данным метода граничных поверхностей; 2 — расчет из термогравиметрических измерений); 3 — поликристалл CaMoO_4 , заранее синтезированный из MoO_3 и CaCO_3 (коэффициенты диффузии определялись комплексом электрофизических методов); 4 — монокристалл повеллита (измерения — как в 3).

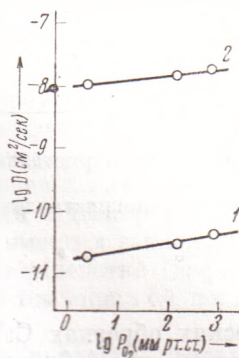


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффективного коэффициента диффузии молибдена в повеллите при его синтезе из MoO_3 и CaO при 700° от парциального давления кислорода в газовой фазе. Исходные для синтеза образцы: 1 — MoO_3 спечена при 700° , CaO при 1200° ; 2 — то же, но окись кальция после спекания выдержана на воздухе при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 23$ мм рт. ст. в течение суток

механизма и природы диффузионных явлений. Игнорирование ускоренных механизмов диффузионного массопереноса в реальных твердых телах может приводить к искаженным оценкам роли диффузионных явлений в природных процессах минералообразования с участием твердых тел.

Геологический институт
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 XII 1972

Уральский государственный университет
Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Г. Смит, Физическая геохимия, «Наука», 1968, стр. 47, 144.
- ² К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. 1, ИЛ, 1962, стр. 11, 261.
- ³ Дж. Маннинг, Кинетика диффузии атомов в кристаллах, М., 1971, стр. 50.
- ⁴ В. М. Жуковский, Е. В. Ткаченко, А. Н. Петров, Неорганические материалы, 6, 1670 (1970).
- ⁵ В. М. Жуковский, А. Н. Петров, там же, 8, 518 (1972).
- ⁶ А. Н. Муриц, Б. Г. Лурье, Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах, Л., 1967, стр. 5.
- ⁷ В. М. Жуковский, С. Ф. Векслер, Кинетика и катализ, 14, в. 1 (1973).
- ⁸ В. А. Брон, А. И. Узберг, и др., Неорганические материалы, 7, 468 (1971).
- ⁹ В. А. Брон, А. И. Узберг, там же, 7, 2230 (1971).
- ¹⁰ W. R. Rao, I. B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., 55, 170 (1972).