

УДК 549.76:539.26:541.012.2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. В. ЛЫСАК, Б. Г. АЛАШИН, Н. В. ПИТАК

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ
МУЛЛИТ — КОРУНД

(Представлено академиком Н. В. Беловым 4 II 1975)

Вопрос о фазовых соотношениях, химическом составе и структуре алюмосиликатных соединений на диаграмме состояния $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ в области 50–70% мол. Al_2O_3 окончательно не выяснен. Наряду с мнением о том, что между муллитами $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (муллит 3/2) и корундом существует ряд твердых растворов, ограниченный составом $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (муллит 2/1) ^(1–5), существуют предположения, что возможны растворы более богатые Al_2O_3 , чем муллит 2/1 ^(6–9), и более кремнесодержащие, чем муллит 3/2 ⁽⁹⁾. Нет общего мнения и о зависимости оптических констант и параметров решетки муллита от его состава. Так, в ^(3, 7, 8) обнаружено уменьшение показателя светопреломления при переходе от муллита 3/2 к муллитам 2/1, тогда как по данным ⁽⁹⁾ подобная корреляция практически отсутствует. Из рис. 1 видно, что различия в параметре a муллита у разных авторов достигают 0,03 Å. В ^(2, 4, 9) найдено, что параметр b линейно возрастает с увеличением концентрации Al_2O_3 в растворе, тогда как в ⁽⁸⁾ установлена противоположная зависимость.

В настоящей работе методами рентгенографии, аналитической химии и п.-к. спектроскопии исследовали взаимосвязь между структурой и составом муллита в широком диапазоне содержаний Al_2O_3 . Образцы готовили тремя способами: термическим разложением алюмосиликатов, синтезом в твердой фазе из окислов и плавкой исходных окислов.

Суммарное содержание примесей не превышало 0,5%. Перед исследованием образцы обрабатывали 10% HF для удаления стеклофазы. Условия получения муллитов и химический состав нерастворимых остатков приведены в табл. 1. Как известно, при высокотемпературном разложении алю-

Характеристика образцов

Таблица 1

№ образца	Т-ра синтеза, °C	Ст.р., вес. %	№ образца	Т-ра синтеза, °C	Ст.р., вес. %	№ образца	Т-ра синтеза, °C	Ст.р., вес. %
1	1750	0	9	1750	8,5	17	Плавка	18,4
2	1700	0	10	1750	9,0	18	1825	18,5
3	1700	0	11	Плавка	13,5	19	Плавка	20,6
4	1750	0	12	1750	14,0	20	»	22,5
5	1650	1,5	13	Не известна	15,5	21	»	23,0
6	1650	5,0	14	1800	16,0	22	»	24,2
7	1800	5,5	15	Плавка	17,5	23	»	25,8
8	1750	7,0	16	1825	18,2	24	Сырой	0

Примечание. Обр. № 1 получен из просляновского каолина; №№ 2, 4 — из силлиманита; № 3 — из дистена; № 24 — силлиманит; остальные — из чистых окислов SiO_2 и Al_2O_3 .

мосиликатов образуется «стехиометрический» муллит 3/2. Мы рассматриваем образование твердых растворов на основе именно этого соединения. Для определения концентрации «сверхстехиометрического» Al_2O_3 по данным химического анализа нерастворимых остатков определяли избыточное содержание Al_2O_3 ($C_{\text{изб}}$) по сравнению с теоретическим для муллита

3/2. Это количество распределяется между свободным корундом ($C_{св}$) и «сверхстехиометрическим» содержанием Al_2O_3 в твердом растворе ($C_{т.р.}$). Величину $C_{св}$ определяли с помощью количественного рентгеновского анализа и — при $C_{св} \leq 1\%$ — микроскопически. Значения $C_{т.р.}$ приведены в табл. 1.

Зависимости параметров решетки муллита от $C_{т.р.}$ (рис. 2) могут быть аппроксимированы с помощью выражений:

$$\begin{aligned} a &= 7,5453 + 0,00153 C_{т.р.} (\text{\AA}), \quad r=0,99, \\ b &= 7,6882 + 0,00030 C_{т.р.} (\text{\AA}), \quad r=0,90, \\ c &= 2,8835 + 0,00010 C_{т.р.} (\text{\AA}), \quad r=0,95, \\ V &= 167,269 + 0,0333 C_{т.р.} (\text{\AA}^3), \quad r=0,96 \end{aligned} \quad (1)$$

(r — коэффициент парной корреляции).

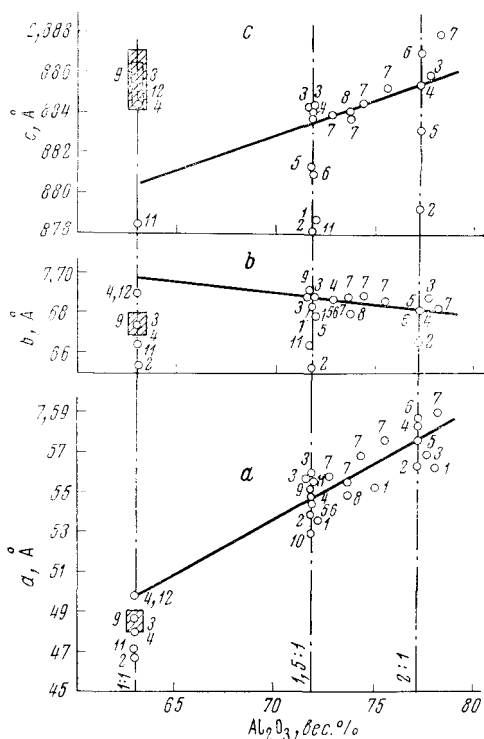


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость параметров a , b и c элементарной ячейки муллита и силлиманита от содержания Al_2O_3 по данным разных авторов: 1 — (1), 2 — (2), 3 — (3), 4 — (4), 5 — (6), 6 — (7), 8 — (8), 9 — (9), 10 — (15), 11 — (16), 12 — наши данные. Прямые проведены по уравнениям (1).

Рис. 2. Зависимость параметров a , b , c и объема элементарной ячейки V муллитовых твердых растворов от содержания корунда. Прямые проведены по уравнениям (1). Цифры соответствуют номерам образцов в табл. 1

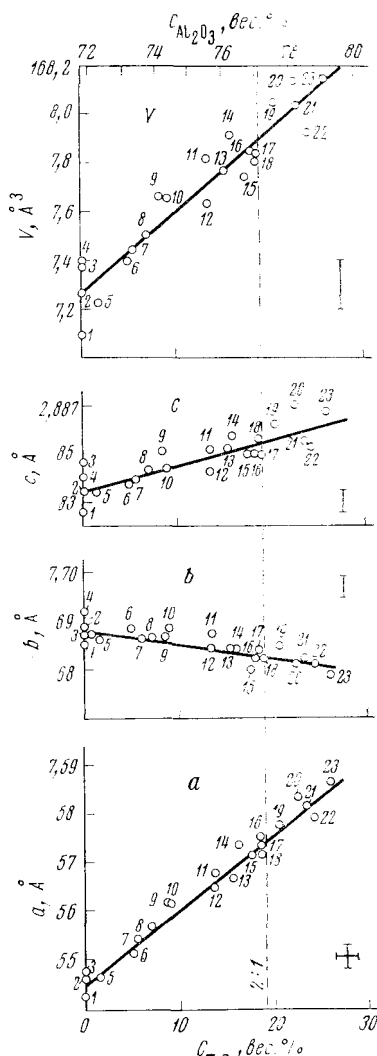


Рис. 2

Увеличение объема элементарной ячейки связано с замещением ионов Si^{4+} сравнительно большими ионами Al^{3+} . Наблюдающееся уменьшение параметра b с ростом $C_{т.р.}$ свидетельствует об искажении координационных полиэдров в твердом растворе по сравнению с муллитом 3/2.

Получить стехиометрический муллит при синтезе по керамической технологии не удастся даже при избытке SiO_2 в шихте: в образце № 5, полу-

ченном из смеси 35 % SiO_2 и 65 % Al_2O_3 при 1650°C , $C_{\text{т.р.}}=1-2\%$. В стехиометрических же смесях $C_{\text{т.р.}}$ составляет в зависимости от условий синтеза от 5 до 18,5 %. Можно полагать, что расхождения в значениях параметра решетки муллита у разных авторов (рис. 1) связаны с тем, что данные рентгенометрии, полученные на твердых растворах различной концентрации, приписывались муллиту 3/2. Широкую область гомогенности имеют и плавленные муллиты. Их составы лежат по обе стороны от муллита 2/1 ($C_{\text{т.р.}}=19,2\%$) от значений $C_{\text{т.р.}}=13,5$ до 25,8 %, что, по ⁽¹³⁾, вплотную примыкает к эвтектике. Концентрационная зависимость параметров решетки муллитов, полученных различными способами, является общей во всем интервале исследованных составов (рис. 2). При раздельной же аппроксимации зависимостей a ($C_{\text{т.р.}}$) для спеченных и плавленных муллитов коэффициенты при $C_{\text{т.р.}}$ близки между собой: 0,00158 ($r=0,99$) и 0,00163 ($r=0,96$) соответственно. Из этого можно заключить, что муллит 2/1 не является индивидуальным соединением, а представляет собой один из составов в ряду рассматриваемых твердых растворов. Преимущественное же образование высокоглиноземистых муллитов при плавке даже стехиометрических смесей связано с особенностями кристаллизации из расплава ⁽⁴⁾.



Рис. 3. И.-к. спектры поглощения твердых растворов муллита — корунда с $C_{\text{т.р.}}$ (%): а — 1,5; б — 9,0; в — 14,0; г — 18,5; д — 22,5

ните необоснованной.

Растворение Al_2O_3 в решетке муллита, связанное с замещением части ионов Si^{4+} в тетраэдрах ионами Al^{3+} сопровождается изменением длины связи катион — анион (т. е. искажением полиэдров, см. выше), что находит отражение в и.-к. спектрах поглощения (рис. 3). Наиболее существенные изменения происходят в области $1000-1200\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям тетраэдрических групп. Здесь можно выделить три полосы: при 1165, 1135 и 1110 см^{-1} . С ростом $C_{\text{т.р.}}$ относительная интенсивность первой полосы убывает, а третьей растет. Сопоставляя эти изменения с изменением соотношения количества группировок SiO_4 и AlO_4 , можно приписать полосу при 1165 см^{-1} валентным колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, а полосу при 1100 см^{-1} колебаниям $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{IV}}$. Полосу при 1135 см^{-1} , слабо изменяющую интенсивность с концентрацией раствора, следует, видимо, приписать колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}^{\text{IV}}$. Действительно, ее интенсивность достигает максимума при средних концентрациях раствора, когда число смешанных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ в тетраэдрах преобладает по сравнению с крайними составами.

Показатели преломления всех исследованных составов в пределах ошибки измерений друг от друга не отличались. Авторы работ ^(9, 11) высказали мнение, что муллит и силлиманит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ можно рассматривать как крайние составы ряда твердых растворов, аргументируя его тем, что параметры решетки муллитовых твердых растворов и силлиманита связаны общей линейной зависимостью. Как видно из рис. 1, это справедливо лишь для параметра a . Отклонения значений b и c силлиманита от прямой, аппроксимирующей данные рис. 2, намного превышают возможную ошибку определения. Эти результаты дают основание считать, вслед за авторами ⁽⁶⁾, трактовку муллита как твердого раствора Al_2O_3 в силлима-

В свете сказанного выше, отнесения полос при 1175 и 1110 см^{-1} , выполненные в теоретической работе ⁽¹²⁾, неверны, что свидетельствует о неадекватности принятой модели. Отнесения, предложенные другими авторами, основываются на исследовании единичных образцов (табл. 2).

Таблица 2

Отнесение полос инфракрасного поглощения муллита

Наши данные		Данные ⁽¹²⁾		Данные ⁽¹³⁾		Данные ⁽¹⁴⁾	
ν , см^{-1}	отнесение	ν , см^{-1}	отнесение	ν , см^{-1}	отнесение	ν , см^{-1}	отнесение
1165	$\nu_{\text{ac}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	1175	$\nu_{\text{ac}}(\text{Al}^{\text{IV}}\text{O})$	1171	Si-O	1160	} Si-O $\leftrightarrow$ Si Al ^{IV} -O $\leftrightarrow$ Al ^{IV}
1135	$\nu_{\text{ac}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Al}^{\text{IV}})$	—	—	1120	Si-O	1130	
1110	$\nu_{\text{ac}}(\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{IV}})$	1110	$\nu_{\text{ac}}(\text{SiO})$	1080	—	1075	

Наши выводы, сделанные на основе анализа спектров муллитов переменного состава, представляются более достоверными.

Авторы благодарны Д. Н. Полубояринову, С. Н. Разумовскому, Т. В. Иващенко, В. А. Устиченко, предоставившим ряд образцов, и Л. А. Коробке, Н. В. Гулько и М. Е. Дрижерук, выполнившим химические и микроскопические исследования.

Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров
Харьков

Поступило
4 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Trömel, K.-H. Obst et al., Ber. Deut. Ker. Ges., v. 34, 398 (1957). ² A. Neuhäus, W. Richartz, Ber. Deut. Ker. Ges., v. 35, 108 (1958). ³ S. O. Agrell, J. V. Smith, J. Am. Ceram. Soc., v. 43, 69 (1960). ⁴ S. Aramaki, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., v. 45, 5 (1962). ⁵ С. П. Шмурт-Фогелевич, Огнеупоры, № 12, 49 (1968). ⁶ G. Gelsdorf, H. Muller-Hesse, H. E. Schweite, Arch. Eisenhutenwes., v. 29, 513 (1958). ⁷ J. H. Welch, Nature, v. 186, 4724 (1960). ⁸ A. J. Majumdar, J. H. Welch, Trans. Brit. Ceram. Soc., v. 62, 603 (1963). ⁹ S. Durovič, J. Am. Ceram. Soc., v. 45, 157 (1962); Кристаллография, т. 7, 339 (1965). ¹⁰ Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 8 (1958). ¹¹ J. Hariya, W. A. Dollase, G. C. Kennedy, Am. Mineral., v. 54, 1419 (1969). ¹² K. J. M. MacKenzie, J. Am. Ceram. Soc., v. 55, 68 (1972). ¹³ H. J. Persival, J. F. Duncan, P. K. Foster, J. Am. Ceram. Soc., v. 57, 57 (1974). ¹⁴ F. Freund, Ber. Deut. Ker. Ges., v. 44, 392 (1967). ¹⁵ K. S. Mazdiyasn, L. M. Brown, J. Am. Ceram. Soc., v. 55, 548 (1972). ¹⁶ H. Sholze, Ber. Deut. Ker. Ges., v. 32, 381 (1955).