

**СОЗДАНИЕ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ  
ВЕЩЕСТВА – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ  
ОПИСАНИЯ ЕГО СТРУКТУРНЫХ  
СОСТОЯНИЙ**

**CREATION OF PHASE PORTRAITS OF MATTER  
AS A NEW WAY TO DESCRIBE ITS STRUCTURAL  
STATES**

**М.А. Михайлов**

**Иркутск, Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН  
Irkutsk, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS**

**Фазовый портрет вещества** – описание **локального, фазового и текстурного** уровней организации структур из ионов, составляющих это вещество, при изменении одного параметра среды (например,  $T^\circ$ ) и постоянстве другого ( $P$ ).

**Полный фазовый портрет вещества** для определенного  $P$  - описание формирования фаз на **всех трех уровнях** в **солидусной и надликвидусной** областях при постоянстве  $P$  (т.е. от возникновения новообразованных фаз ниже  $T_{пл}$ . до  $T_{пл}$ . и выше ее ).

# **Частные фазовые портреты**

**субсолидусной  
области**

**надликвидусной  
области**

**фазового уровня**

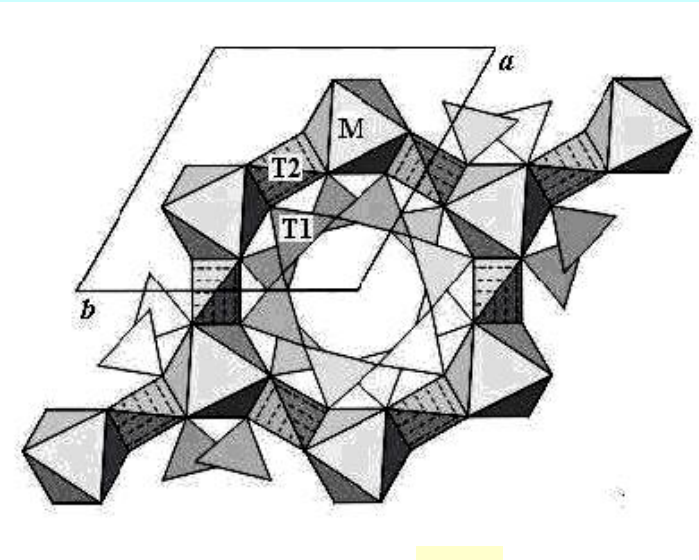
**локального уровня**

**текстурного уровня**

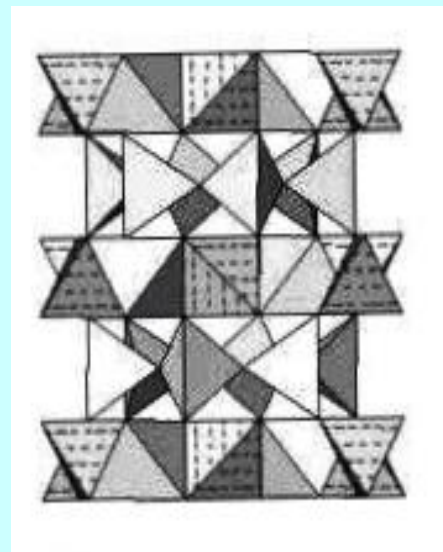
**Мгновенный фазовый портрет - отвечающий  
определенным  $T$  и  $P$**

**Объект (Object):** бериллиевый индиалит (БИ) = **beryllian indialite (BI)** - кольцевой силикат со структурой берилла.

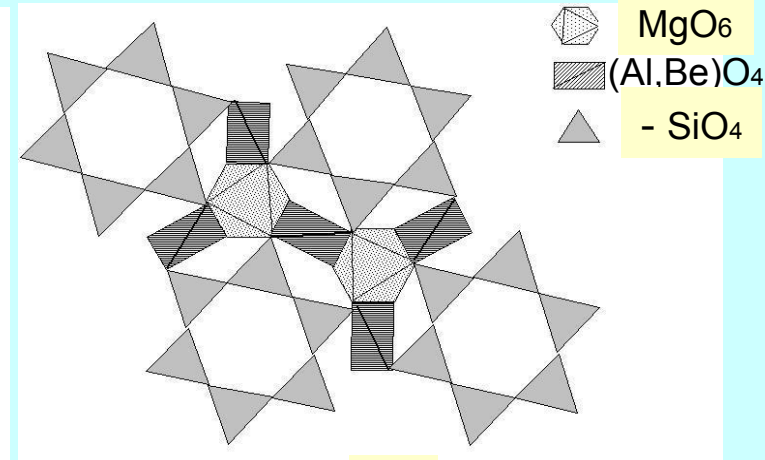
**Стехиометричный (БИст, BIst) –  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ ,**



а)

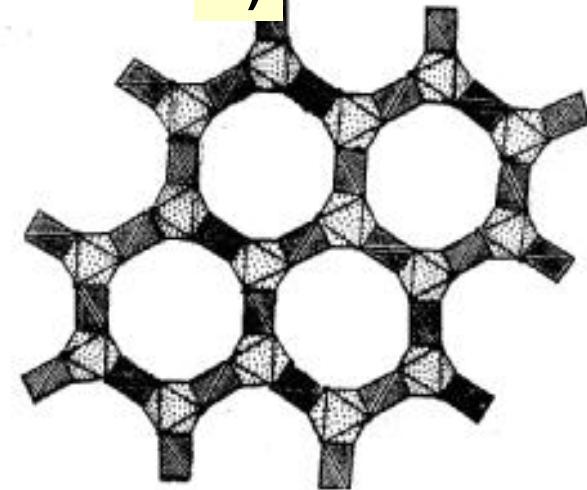


б)



в)

В составе БИ ионы  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  могут менять КЧ (координационное число):.  
 $Mg^{2+}$  - ион-хозяин октаэдра,  
 $Al^{3+}$  – ион-хозяин 2/3 межкольцевых тетраэдров.



г)

# Фазовый портрет надликвидусной области $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ (БИст)

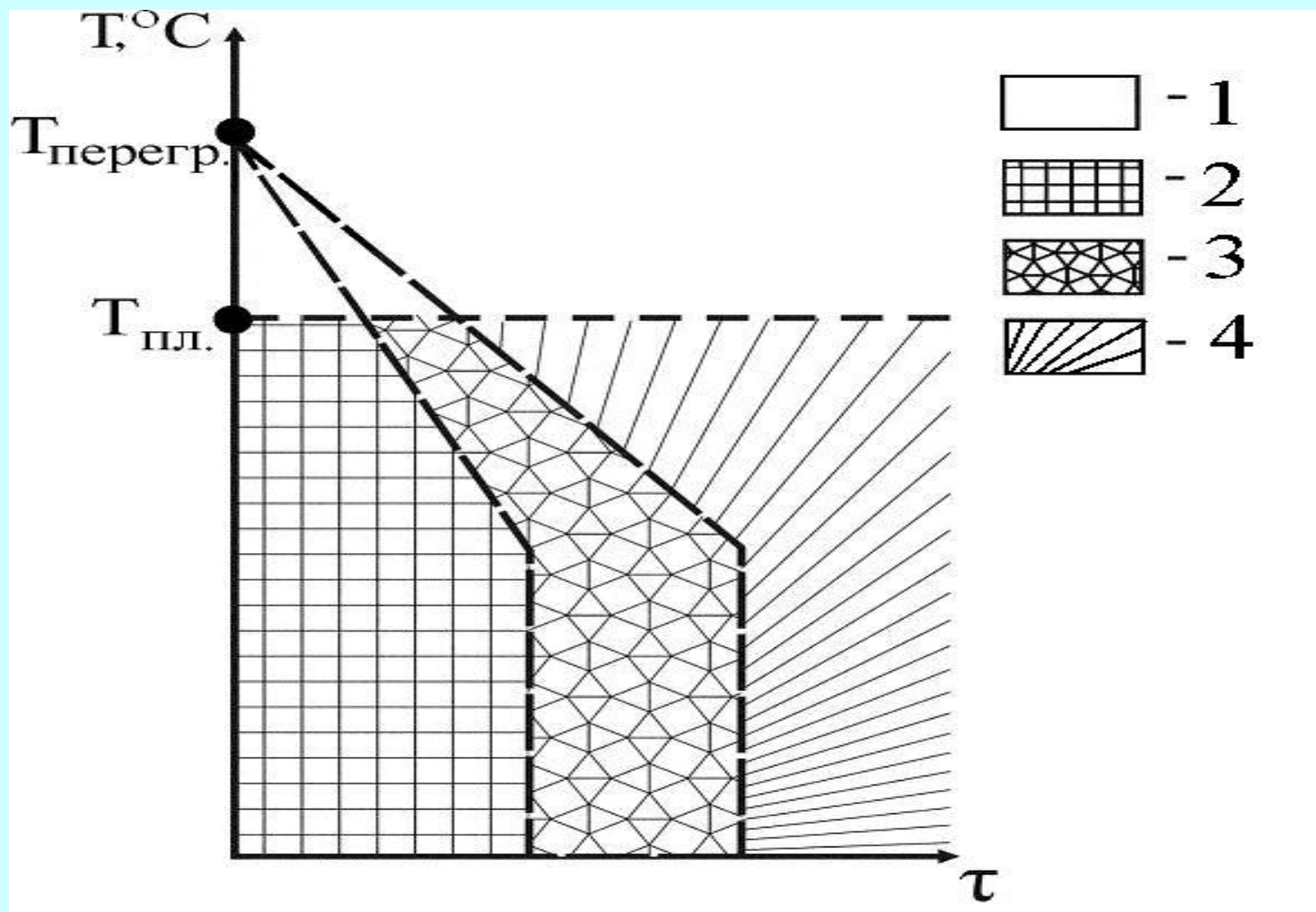
Метод проявления структуры расплава

$T_{пл\text{БИст}} = 1360^\circ\text{C}$



Эстафетный механизм:  $MgO_6 + AlO_4 \rightarrow (MgO_6)_{1-x} + (MgO_{4+i})_x + (AlO_4)_{1-y} + (AlO_6)_y$  ( $0 < x < 1$ ;  $0 < y < 0,5$ )  
 Relay-mechanism:  $MgO_6 + AlO_4 \rightarrow (MgO_6)_{1-x} + (MgO_{4+i})_x + (AlO_4)_{1-y} + (AlO_6)_y$  ( $0 < x < 1$ ;  $0 < y < 0,5$ )

# Схема расположения областей в системах, склонных к стеклообразованию

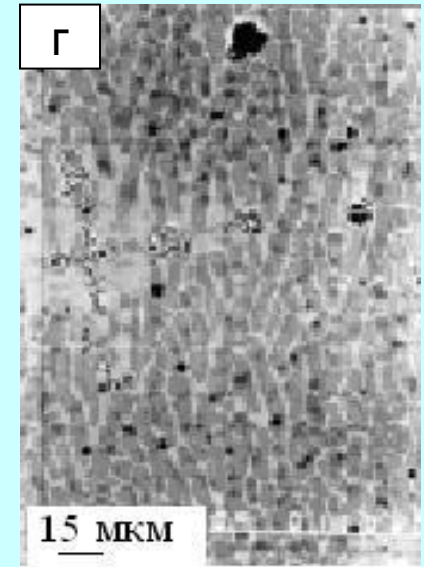
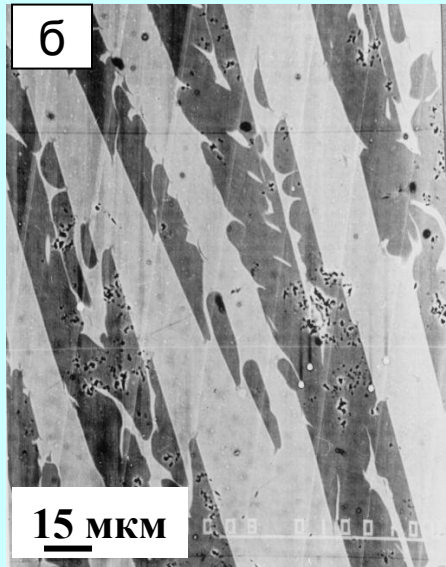
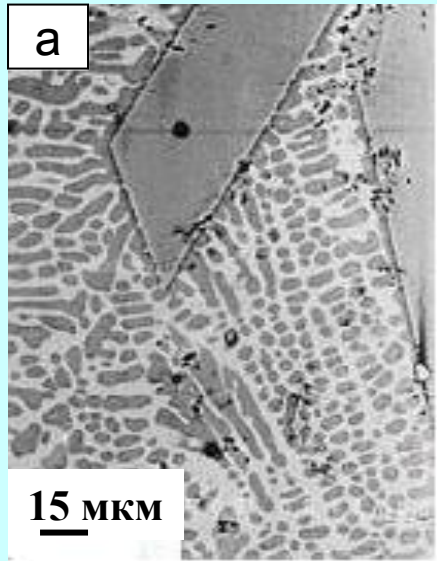


Области: 1 – расплава; 2 – стеклообразования;  
3 – метастабильных фаз; 4 – равновесной фазы.

Расплав -  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$  (БИст)

Melt -  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$  (Blst)

Текстурный уровень (Texture level)



$\Delta T^+$  :  $350^\circ$   
(перегрев) ~(*overheating*)

$150^\circ$

$40^\circ$

капельная  
*drop*

столбчатая (*columnar*)

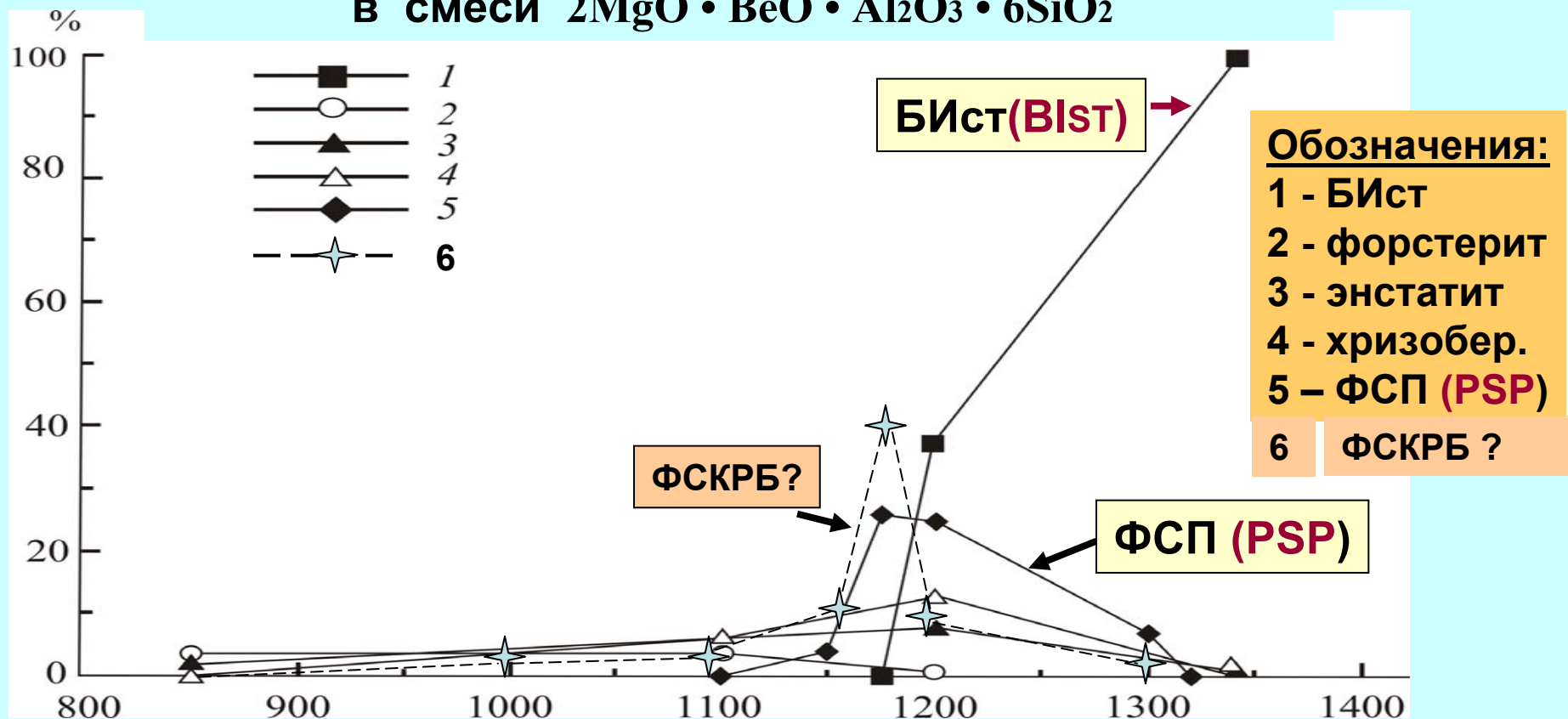
ячеистая  
*cellular*

ликвация  
*liquation*

# Фазовый портрет субсолидусной области $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$

## Phase portrait of subsolidus domain of $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ (BIst)

Соотношение продуктов твердофазного процесса  
в смеси  $2MgO \cdot BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

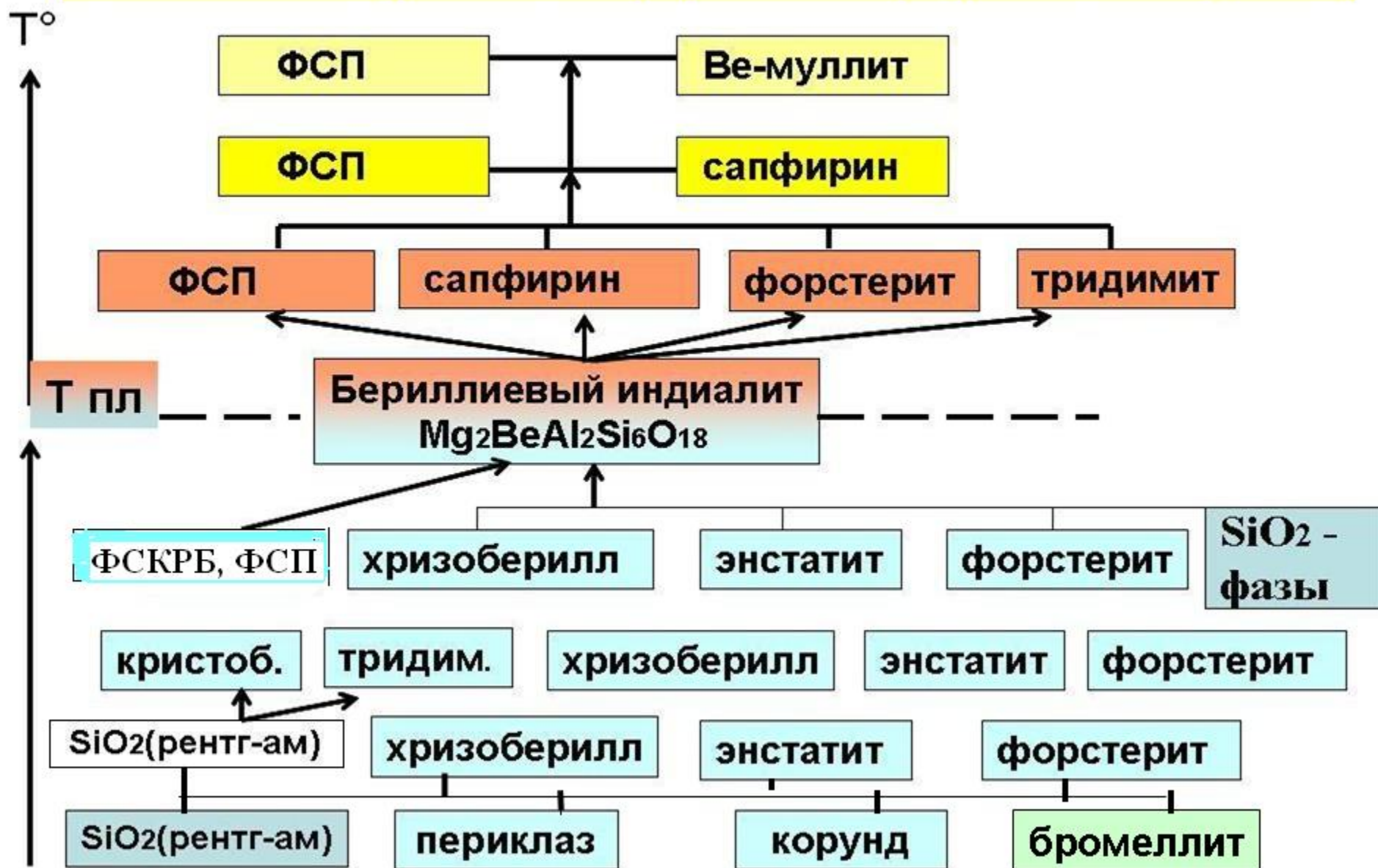


Локальный уровень - маятниковый механизм трансформации  $KЧMg$  и векторный -  $KЧAl$ :  $MgO_6$  (форст., энст.) +  $AlO_6$  (корунд)  $\rightarrow$   $MgO_{4+i}$  (ФСР, ФСРБ) +  $AlO_4$  (ФСР, ФСРБ)  $\rightarrow$   $MgO_6 + AlO_4$



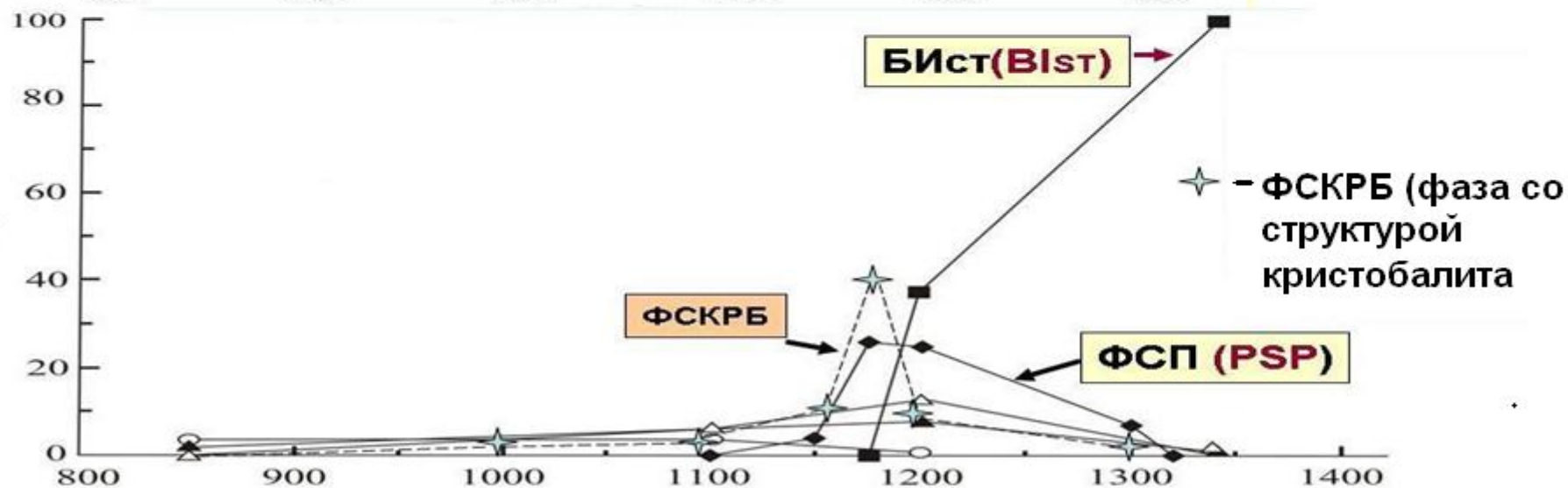
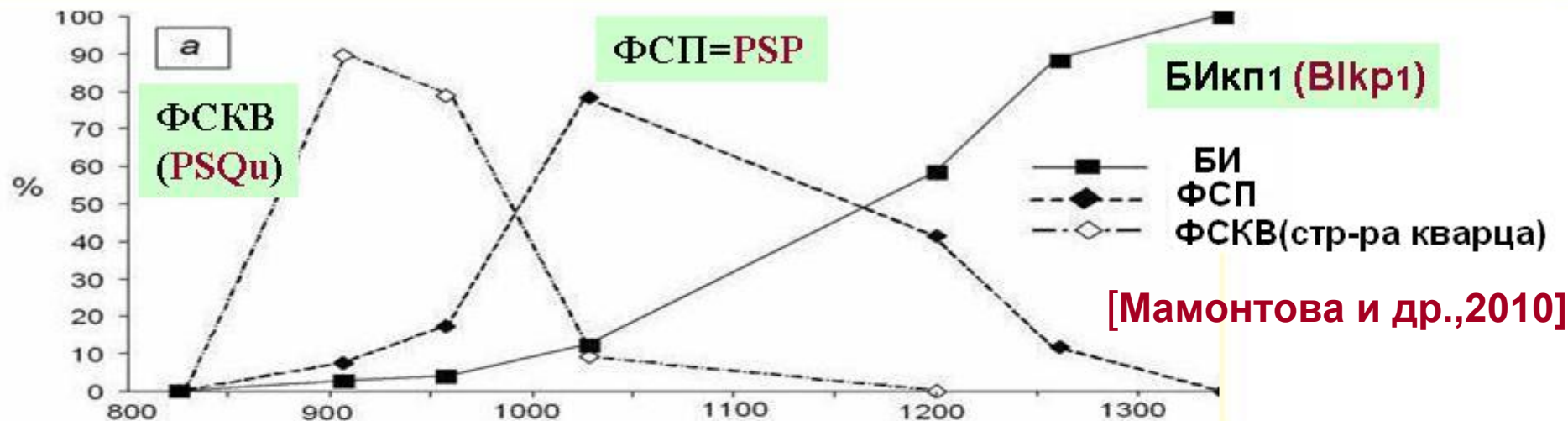
# Full phase portrait of BIst ( $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ )

## Полный фазовый портрет БИст ( $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ )



# Фазовый портрет субсолидусной области $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$

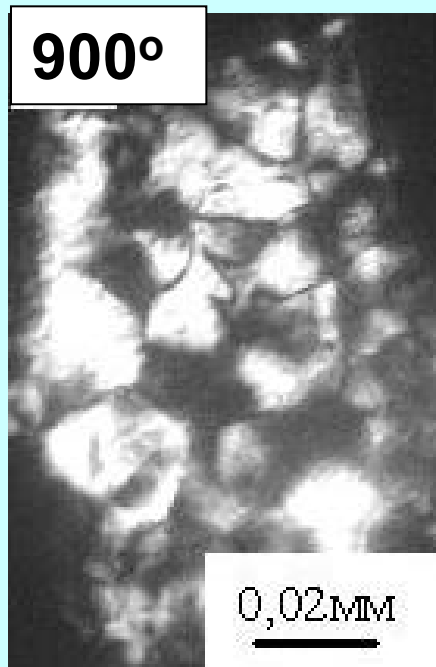
## Phase portrait of **subsolidus** domain of $BI_{nonest}$



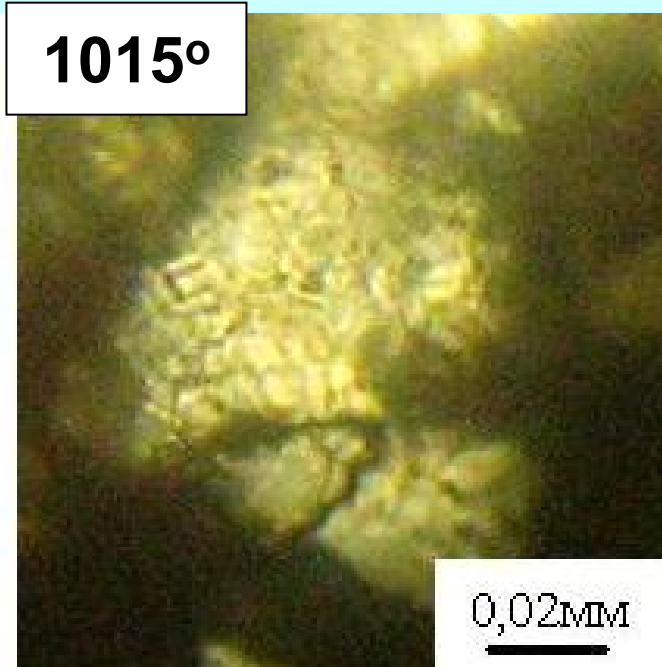
**Локальный уровень: векторный механизм изменения  $KЧMg$  :**  
 $MgO_4(\text{ФСКВ}) + AlO_4(\text{ФСКВ}) \rightarrow MgO_4(\text{ФСП}) + AlO_4(\text{ФСП}) \rightarrow MgO_6(\text{БИ}) + AlO_4$

К фазовому портрету субсолидусной области  $\text{Mg}_{1.81}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{5.84}\text{O}_{18}$   
(золь-гель методика) ~ **To phase portrait of subsolidus domain**  
 $\text{Mg}_{1.81}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{5.84}\text{O}_{18}$  (sol-gel method)

**Текстурный уровень (Texture level)**



**ФСКВ (PSQu)**  
(примеси  
ФСП, БИ)



**ФСП (PSP)**  
(примеси  
ФСКВ, БИ)

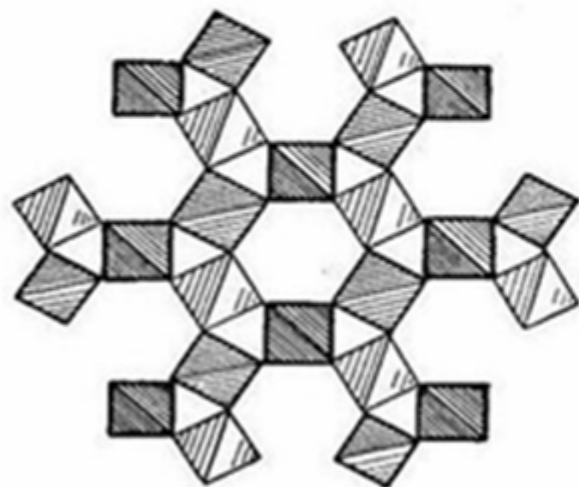


**БИ (BI)**  
(примеси  
ФСП, ФСКВ)

(николи скрещены) ~ (nicols crossing) (фото Деминой Т.В.)

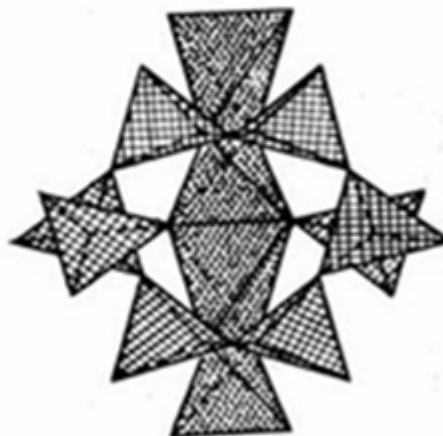
При твердофазном процессе в ксерогеле  $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ ,  
полученном золь-гель методом, реализуется реконструктивный  
полиморфный переход: **ФСКВ**  $\rightarrow$  **ФСП**  $\rightarrow$  **БИ**.

**Reconstructive polymorphous passing: PSQu  $\rightarrow$  PSP  $\rightarrow$  BI**



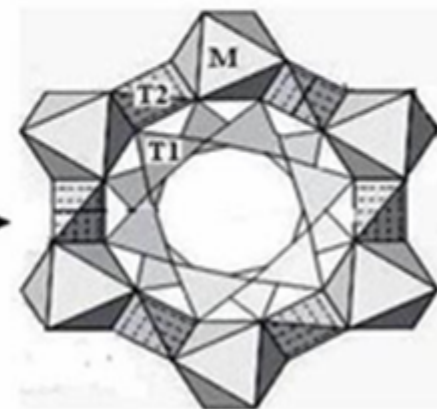
**ФСКВ (PSQu)**

фаза со структурой  $\beta$ -кварца  
phase with  $\beta$ -quartz structure



**ФСП (PSP)**

фаза со структурой петалита  
phase with petalite structure



**БИ (BI)**

phase with  
beryl structure

ФСКВ - донор блока  $[Si_6O_{18}]^{-12}$  для структуры ФСП.

ФСП - донор блока  $[Si_6O_{18}]^{-12}$  для структуры БИ

# Кристаллизация расплава $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ ( атм. Ar)

## Crystallization of melt $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ (atmosph. Ar)

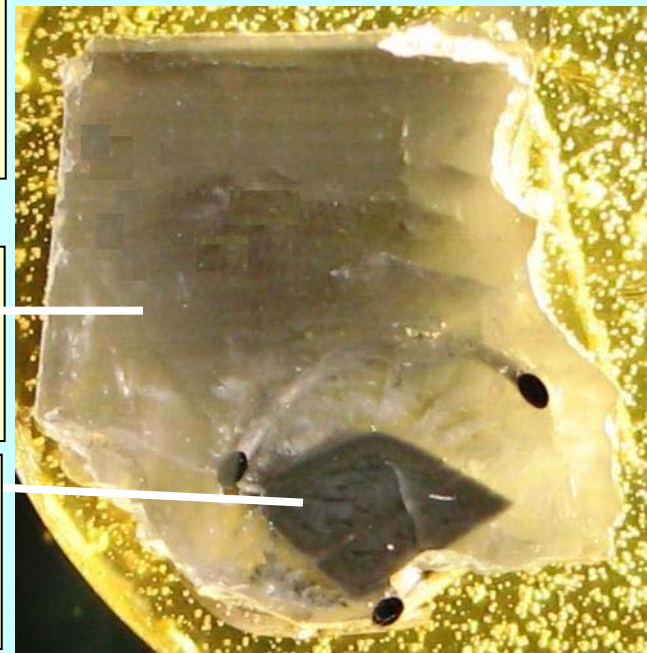
Аншлиф монокристалла БИ<sub>кп1</sub> (для РСМА) ~ Polished section of the monocrystal ВI<sub>кп1</sub> (for EPMA)



стекло (закаленный расплав)  
glass (quenched melt)

монокристалл  
БИ ~ monocrystal  
ВI

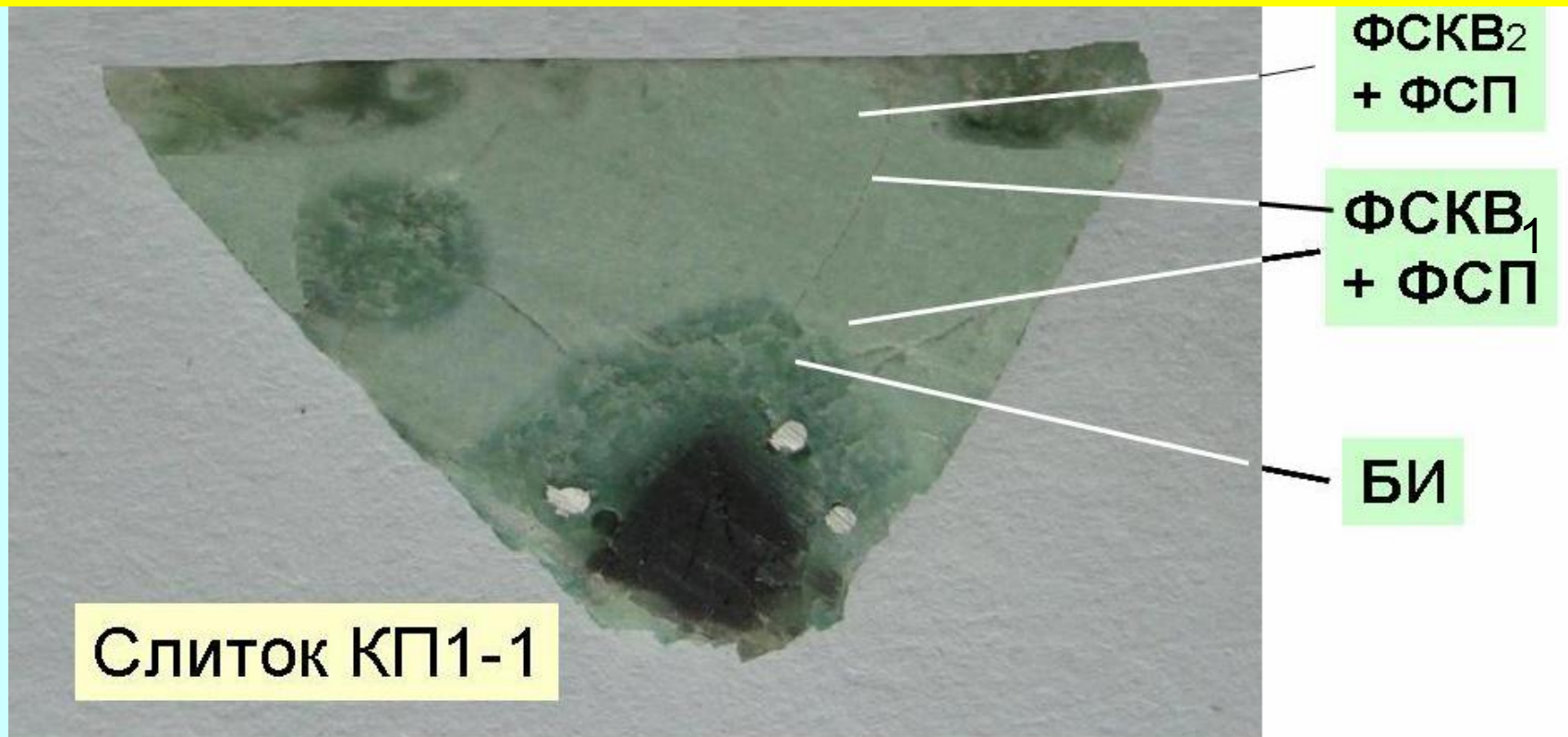
затравка (кордиерит) ~ seed (cordierite)



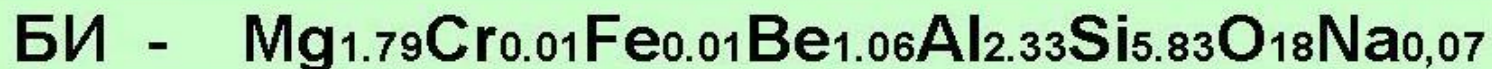
стекло ( $Mg_{1.73}Cr_{0.01}Al_{0.26}$ )( $Be_{1.09}Al_{2.14}Si_{5.78}$ ) $O_{18}Na_{0.03}$ ; (•) ан.20-22  
БИ ( $Mg_{1.75}Al_{0.25}$ )( $Be_{1.05}Al_{2.21}Si_{5.75}$ )  $O_{18}$ ; (•) ан. 51-52

# Кристаллизация расплава $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ (воздуш.атм.)

## Crystallization of melt $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ (air atmosphere)

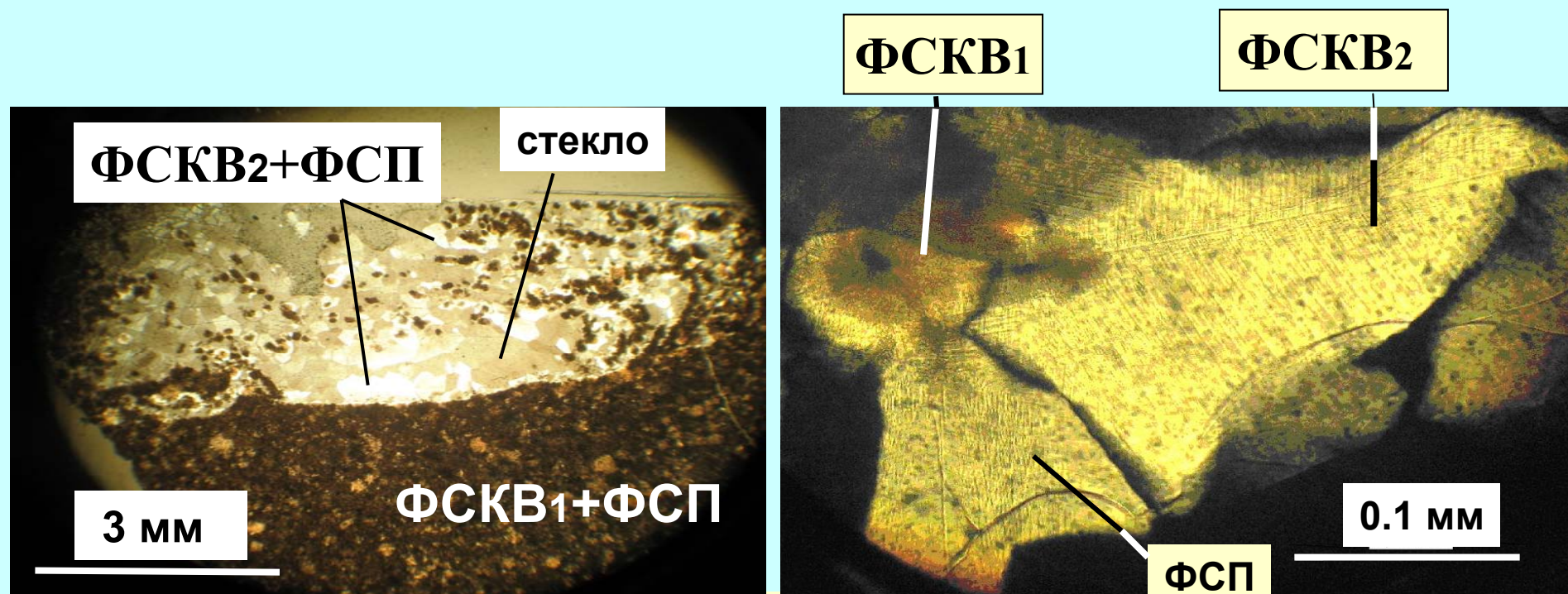


Слиток КП1-1



Локальный уровень: векторный механизм изменения  $KЧMg$ :  $MgO_6(БИ) + AlO_4(БИ) \rightarrow MgO_4(ФСКВ) + AlO_4(ФСКВ) + MgO_4(ФСП) + AlO_4(ФСП)$

**К фазовому портрету расплава  $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$  (возд. атм)**  
**To phase portrait of melt  $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$  (air atmosphere)**



**Вид кристаллов ФСКВ и ФСП (никколи скрещены)**  
**Image of PSQu and PSP crystals (nicols crossing)**

**ФСКВ1 (PSQu1) :**



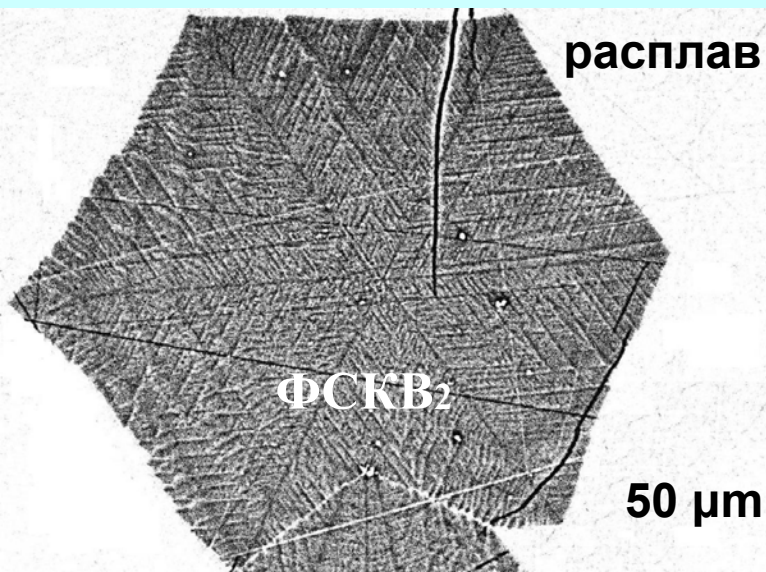
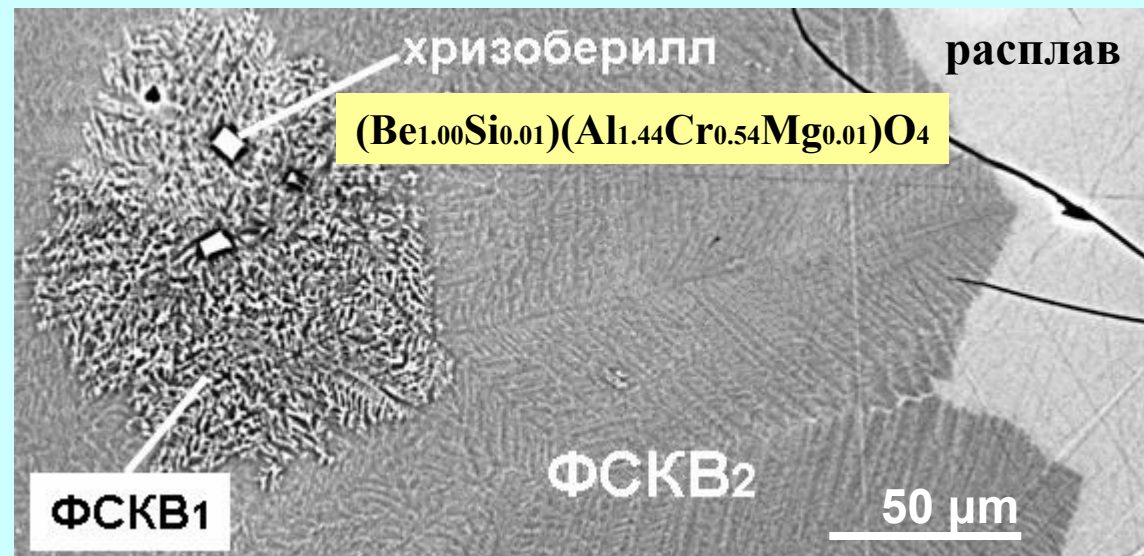
**ФСКВ2 (PSQu2) :**



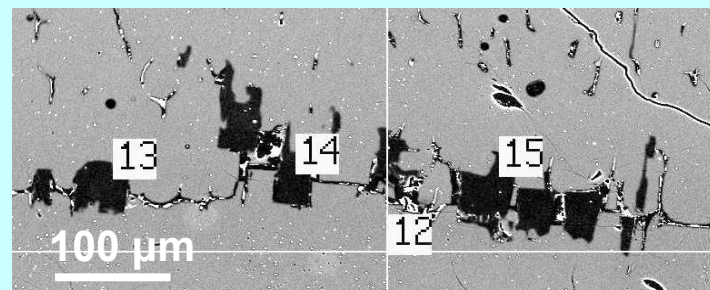
# К фазовому портрету расплава $\text{Mg}_{1.81}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{5.84}\text{O}_{18}$

## To phase portrait of melt $\text{Mg}_{1.81}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{5.84}\text{O}_{18}$

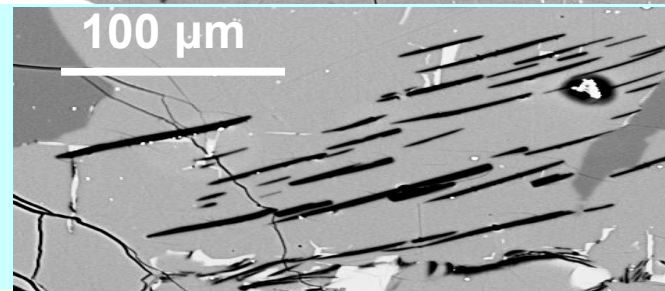
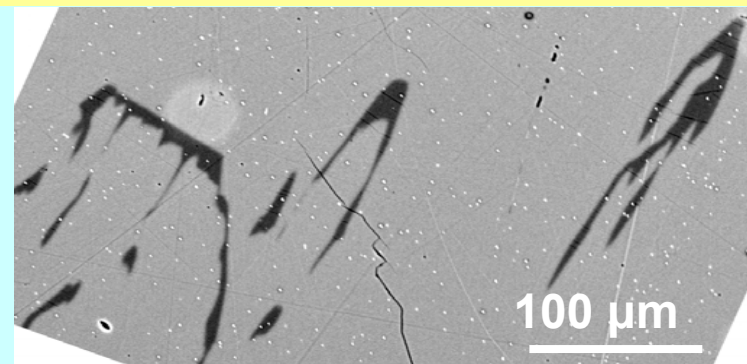
Воздушная атмосфера (air atmosphere)



Атмосфера Ar (Ar atmosphere)



$(\text{Al}_{1.73}\text{Mg}_{0.27})(\text{Be}_{2.68}\text{Al}_{0.35}\text{Si}_{5.97})\text{O}_{18}$

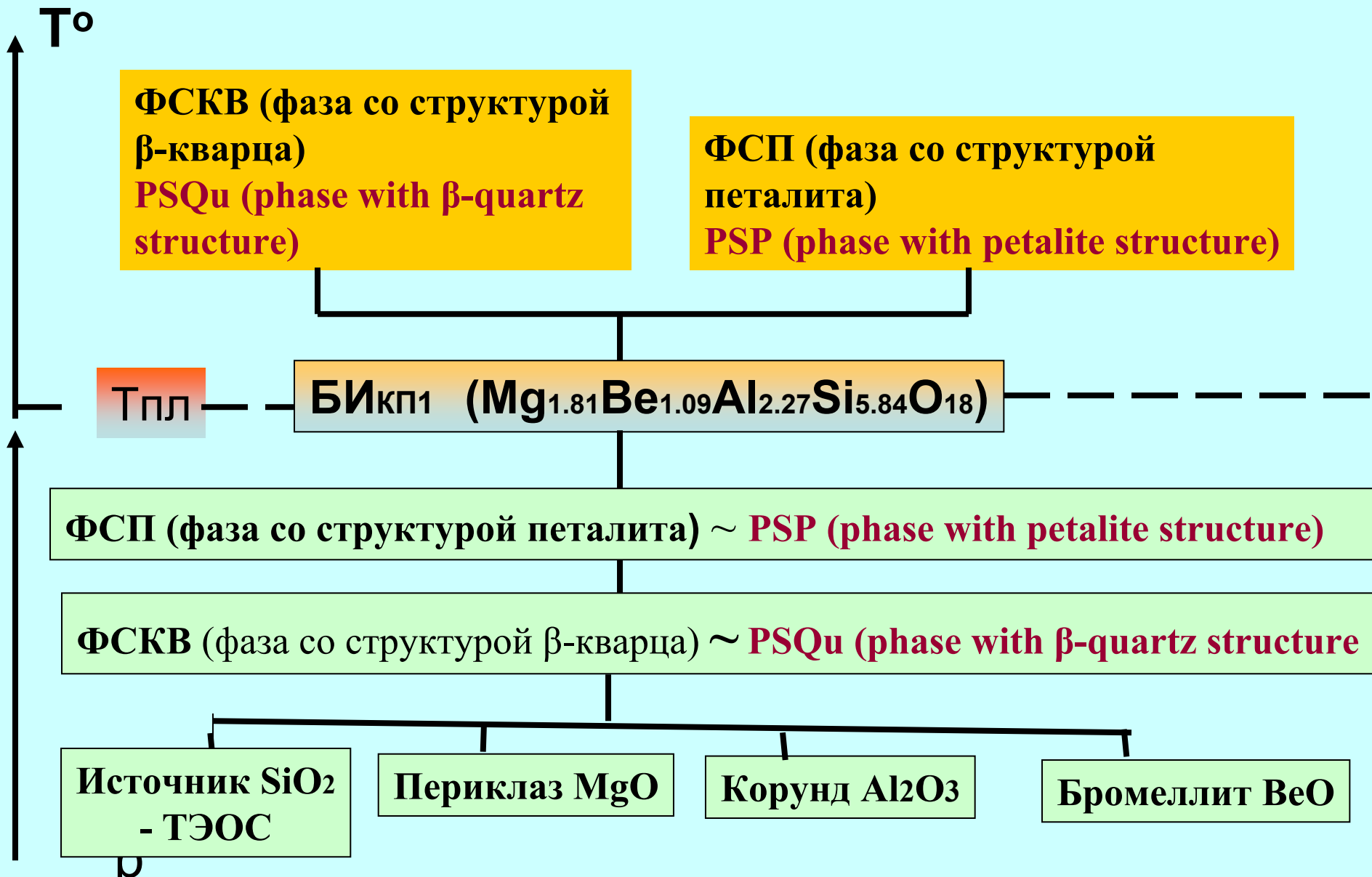


Формы выделения примеси берилла (темное) в БИКп<sub>1</sub> (РСМА)



# Полный фазовый портрет БИнест ( $\text{Mg}_{1.81}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{5.84}\text{O}_{18}$ )

## Full phase portrait of $\text{Mg}_{1.81}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{5.84}\text{O}_{18}$



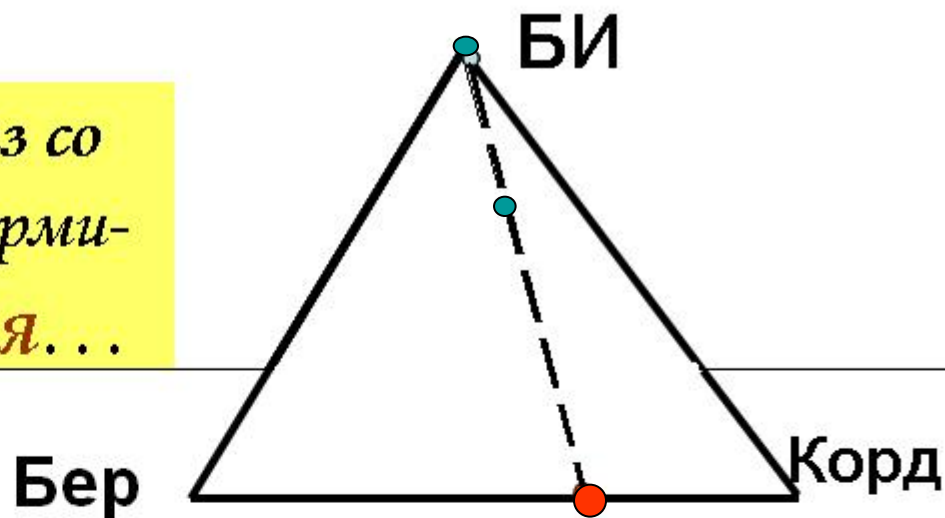
## Выводы (Resume):

1. Значительное различие фазовых портретов надликвидусных областей над бериллиевыми индиалитами разного состава говорит о **неоднородности** поля формирования этого соединения из расплава на фазовом и локальном уровнях. Над расплавом (по T) **стехиометричного** БИ (БИст) преобладают ассоциации из тетраэдров  $\text{BeO}_4$ ,  $\text{MgO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ , и  $\text{SiO}_4$ , отвечающие структуре петалита (ФСП), а при **обогащении** прекурсора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BeO}$  с обеднением по  $\text{SiO}_2$  главенствует образование из тех же полиэдров, собранных в ансамбли типа  $\beta$ -кварца (**ФСКВ**).

2. При твердофазных синтезах радикальное отличие фазовых составов промежуточных **метастабильных** продуктов, формирующих **стабильные** бериллиевые индиалиты разного состава, указывает на **множественность путей** реализации этих процессов. Здесь выявлена определяющая роль метастабильных четырехкомпонентных фаз со структурами петалита (ФСП) и кристобалита (**ФСКРБ**) в формировании бериллиевого индиалита.

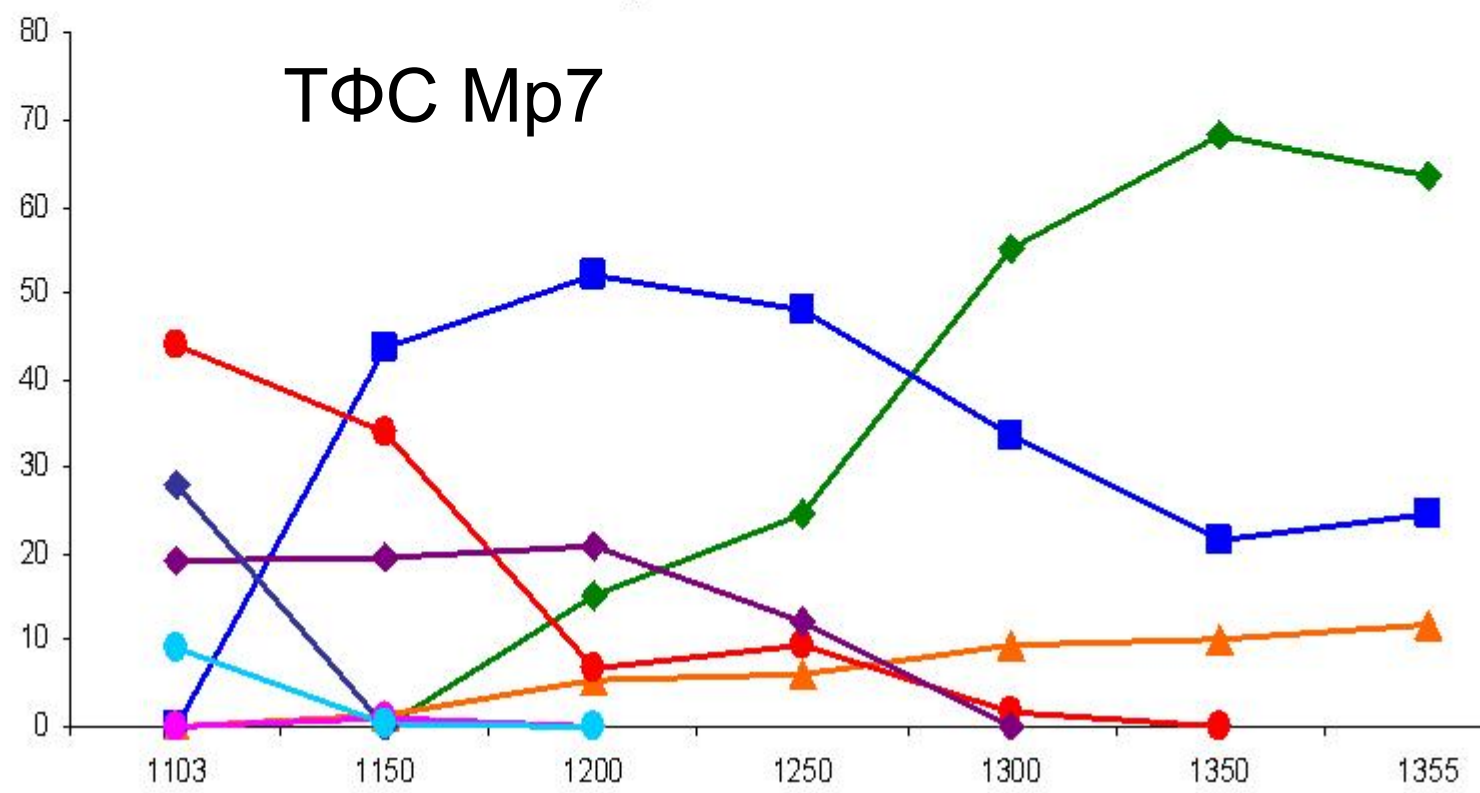
# Послесловие:

История описания участия фаз со структурами кремнезема в формировании БИ продолжается...



- ◆ БИ
- кристобали т
- ▲ хризоберил л
- ФС КВ
- ◆ энстатит
- ФС П
- ◆ периклаз
- форстерит

ТФС Мр7





**Спасибо за внимание**

**Дополнительный материал**

# Синтез БИ по линии 1: БИст – Ве-муллит



**БИст**

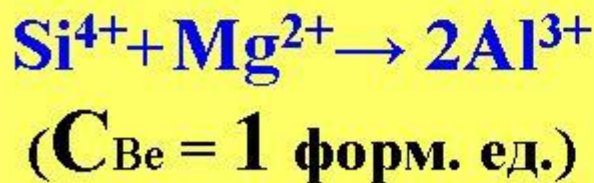
100% БИ (Мр0)

75%БИ + 16,7%К + 8,3%Б (Мр2)  
 $(\text{Mg}_{1,83}\text{Al}_{0,17})\text{Be}(\text{Al}_{2,17}\text{Si}_{5,83})\text{O}_{18}$

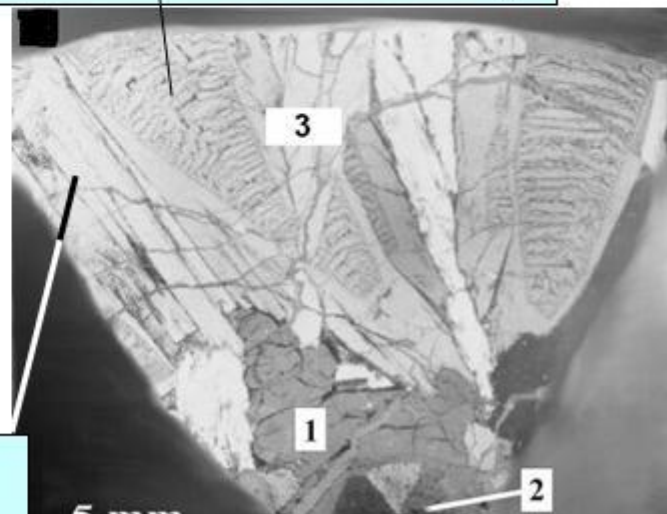
63,3%БИ + 24,3%К + 12,4%Б (Мр3)  
 $(\text{Mg}_{1,75}\text{Al}_{0,25})\text{Be}(\text{Al}_{2,24}\text{Si}_{5,76})\text{O}_{18}$

$(\text{Mg}_{1,77}\text{Al}_{0,23})\text{Be}(\text{Al}_{2,24}\text{Si}_{5,76})\text{O}_{18}\text{Na}_{0,02}$   
 пинакоид

**Б (берилл)**



**К (кордиерит)**



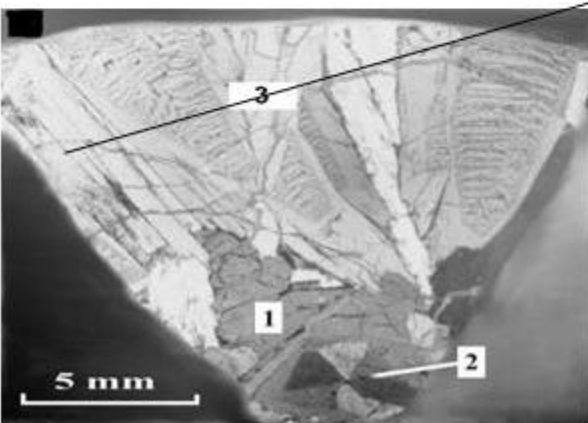
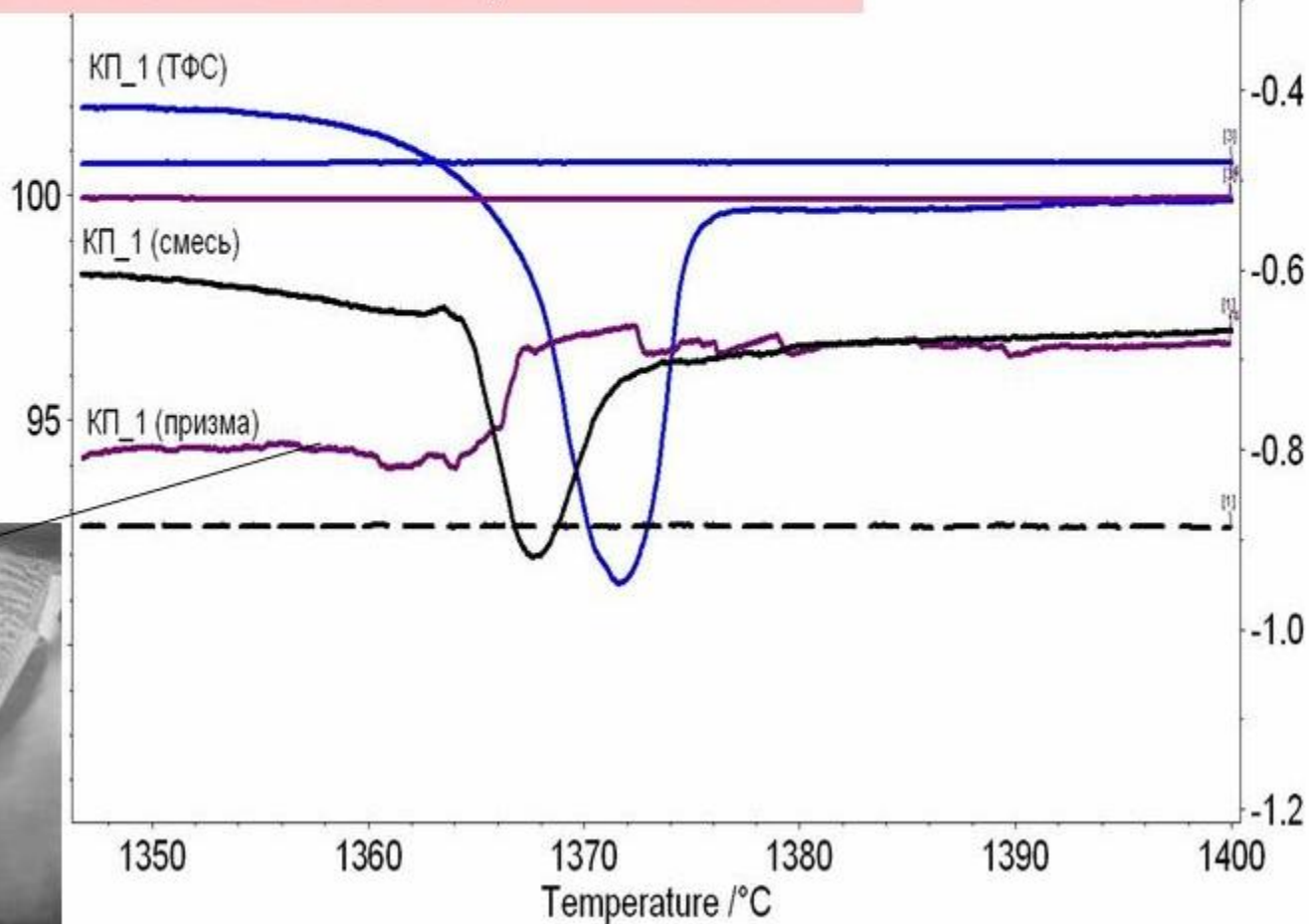
# ДТА-эффекты плавления

TG /%

DSC /( $\mu\text{V}/\text{mg}$ )

↑ exo

**$(\text{Mg}_{1.81}\text{Al}_{0.19})(\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.08}\text{Si}_{5.84})\text{O}_{18}$  - КП1**

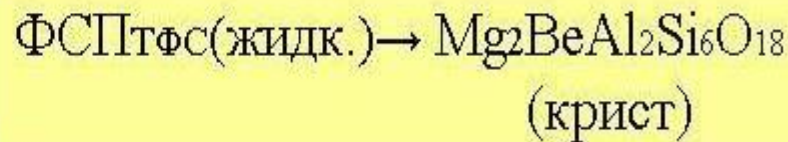
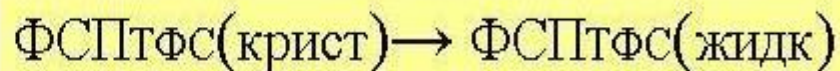


# Роль расплава при ТФС БИ

РФА:



ДТА:



Именно в расплаве реализуется «маятниковый» механизм изменения  $KЧ$  Mg и «векторный» для  $KЧ$  Al

ДТА- эффекты плавления

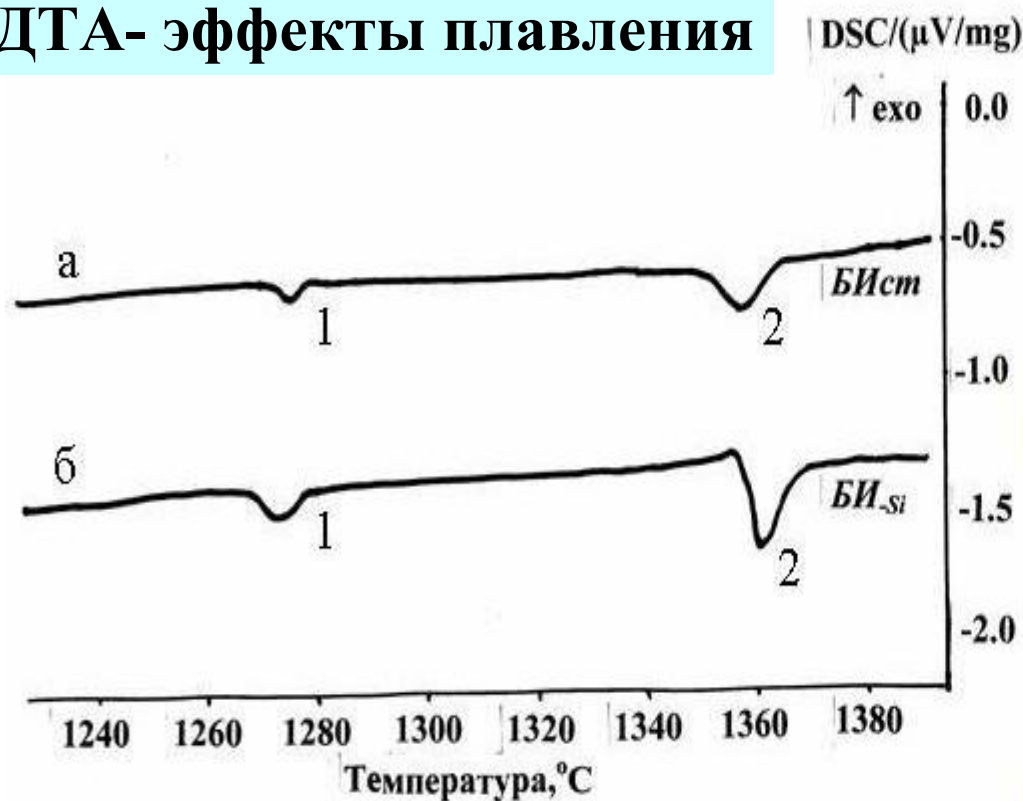


Рис. 2. Эндопики плавления ФСП (1) и БИ (2) на ДТА- кривых БИ стехиометричного состава,  $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (а) и дефицитного по  $\text{SiO}_2$   $\text{Mg}_{2.08}\text{BeAl}_{2.08}\text{Si}_{5.90}\text{O}_{18}$  (б).



# РФА продуктов ТФСКИ (золь-гель прекурсор)

