

О СТРУКТУРНОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ АМОРФНОГО ГЕЛЯ В Be-Mg-Al-СИЛИКАТ В СУБСОЛИДУСНЫХ УСЛОВИЯХ

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Дёмина Т.В., Богданова Л.А., Белозёрова О.Ю.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: svelta@igc.irk.ru

Проблема преобразования структуры при фазовых переходах – одна из актуальных проблем современной минералогии. К наиболее интересным объектам для исследований такого рода относится взаимодействие в субсолидусной области, где оказывается возможным формирование *кристаллического* конечного продукта из исходных (нередко *рентгеноаморфных*) веществ. Подобные процессы характерны для природных условий, однако, несомненным достоинством их экспериментального моделирования является возможность контроля влияющих на сложную систему факторов (P, T, C). Вопрос формирования Be-Mg-Al-силиката (бериллиевого индиалита, БИ) интересен с точки зрения координационного преобразования структурных элементов (полиэдров) и самоорганизации (упорядочения) этих элементов в процессе твердофазного синтеза (ТФС). Ранее установлено, что при спекании смеси сухих оксидов видообразующих элементов в стехиометричном соотношении, конечный продукт (БИ_{ст}) образуется как результат нескольких процессов [Михайлов и др., 2007; Дёмина, Михайлов, 1993]. При этом предварительное измельчение шихты в шаровой мельнице значительно увеличило скорость последующих твердофазных реакций по сравнению с ранее применявшимся истиранием смесей исходных компонентов вручную [Печерская и др., 2005]. Предполагая, что увеличение дисперсности частиц прекурсора в ещё большей степени облегчит синтез БИ, в настоящей работе использован химический метод приготовления исходной смеси – золь-гель – по аналогии с кордиеритом [Аввакумов, Гусев, 1999; Sei et. al., 1997]. В основе этого метода лежит организация пространственной структуры целевого соединения, обеспечивающая увеличение скорости реакций за счёт чрезвычайно высокой дисперсности среды синтеза. Варьирование соотношения видообразующих компонентов в составе БИ показало, что отклонение от его идеальной стехиометрии, в частности, создание дефицита SiO₂, технологически целесообразно для выращивания крупных кристаллов этого соединения из собственного расплава [Михайлов, Дёмина, 2010].

Целью настоящей работы являлось выявление особенностей фазовых преобразований при кристаллизации БИ нестехиометричного состава в субсолидусной области в случае золь-гель метода подготовки исходной смеси.

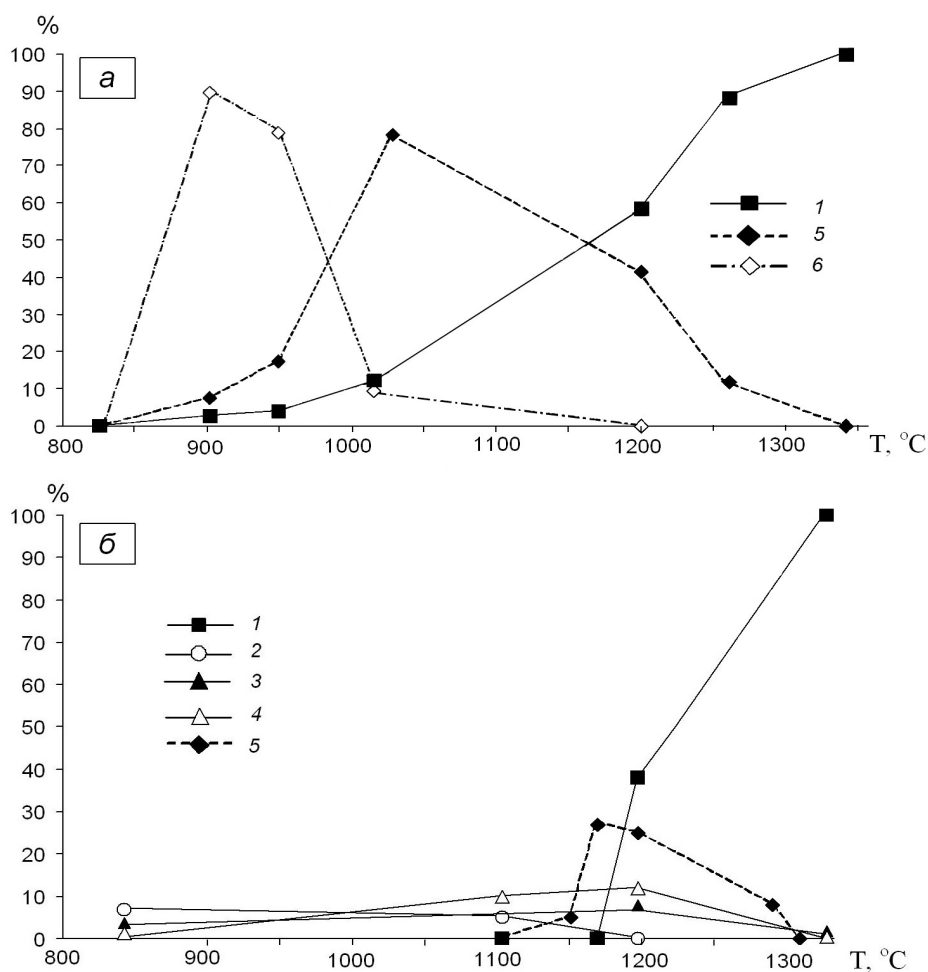
Методика эксперимента

Исходными компонентами для получения БИ_{зг} являлись кристаллогидраты: Be(NO₃)₂·4H₂O (х.ч.), Mg(NO₃)₂·6H₂O (ч.д.а.) и Al(NO₃)₃·9H₂O (ч.д.а.) и тетраэтоксисилан (C₂H₅O)₄Si (ос.ч.). Количества исходных компонентов рассчитывались из соотношения видообразующих элементов в формуле целевого соединения Mg_{1,81}Be_{1,09}Al_{2,27}Si_{5,84}O₁₈. Для получения ксерогеля БИ_{зг} использовался вариант золь-гель синтеза, близкий к [Гусев и др., 2002; Колмогоров и др., 2006]. При температурах 825, 900, 950, 1015, 1190, 1250 и 1330 °С проводился отбор проб материала после изотермической выдержки (1 час). Продукт синтеза анализировался методами рентгеновского фазового анализа (РФА: дифрактометр D8 ADVANCE, Cu Kα-излучение, зеркало Гёббеля, I=40mA, U=45kV), дифференциально-термического анализа (ДТА: прибор синхронного термического анализа STA 449 Jupiter, атмосфера аргона, контроль качественного и количественного состава газовых продуктов термолитиза: квадрупольный масс-спектрометр Aelos), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА: микроанализатор Superprobe JXA-8200, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 1-10 мкм, время измерения 10 с., в расчёт вводилось исходно заданное количество бериллия 4.80мас.%) и кристаллооптики (поляризационный микроскоп Альтами ПОЛАР-1). Для сопоставимости данных ДТА и реального режима ТФС ксерогеля нагрев

образца в камере дериватографа проводился ступенчато: от 35 до 800 °С со скоростью 20°С/мин и от 800 до 1400 °С со скоростью 1 °С/мин.

Результаты

ДТА исследование аквагеля состава БИ_{3Г} показало потерю массы образцом на 76.8%. Удаление всех летучих соединений (H₂O, CO, CO₂, NO_x) из ксерогеля завершилось при T ≤ 700 °С. При дальнейшем нагреве проявился нечётко выраженный эндотермический эффект при 1348 °С (с сильной неравноплечностью пика), отвечающий плавлению исходного аквагеля БИ_{3Г}. Эти данные были уточнены для образца БИ_{3Г}, твердофазно спёченного при 1340°С. Здесь выявлены два эндотермических эффекта: в интервале температур 1270-1282° величиной 1.8 Дж/г (соотнесён с плавлением промежуточной ФСП, по аналогии с данными [Михайлов и др., 2009]), и в интервале 1353-1367 °С, величиной 31.4



Дж/г (плавление БИ_{3Г}).

Рис. 1. Соотношение количеств кристаллических фаз при нагреве смесей: (а) – БИ_{3Г}; (б) – БИ_{ст}. 1 - БИ, 2 - Mg₂SiO₄, 3 - MgSiO₃, 4 - BeAl₂O₄, 5 - ФСП, 6 - ФСКВ.

По данным РФА, исходный ксерогель характеризовался двумя размытыми рефлексамии на дифрактограмме в области углов 2θ~12-35 и 37-43°, которые при нагреве до 825 °С трансформировались в единичный в области 2θ~20-30°. Далее (T=900-950 °С) произошла практически полная раскристаллизация материала с образованием в основном фазы со структурой β-кварца (ФСКВ, d = 3.42, 1.85, 4.45) с примесью БИ и ФСП. Интервал выделения ФСКВ составил ~850-1050 °С (рис. 1а). Кристаллооптически выявлено, что при 900°С образовался спёк аллотриоморфных зёрен размером от 0.002 до 0.02 мм,

диагностированных как ФСКВ (рис. 2а). По величине показателя преломления выделено две разновидности ФСКВ ($n_g=1.528$ и 1.542). Этим фазам предшествует образование двух типов стёкол с n_g ниже и выше 1.540 . Расчёт результатов РСМА проводился на 18 атомов кислорода (для удобства сопоставления с составом конечного БИ_{3Г}). Составы полученных фаз укладывались в диапазон $Mg_{1.12}Be_{1.07}Al_{1.84}Si_{6.52}O_{18} - Mg_{2.95}Be_{1.11}Al_{2.05}Si_{5.43}O_{18}$.

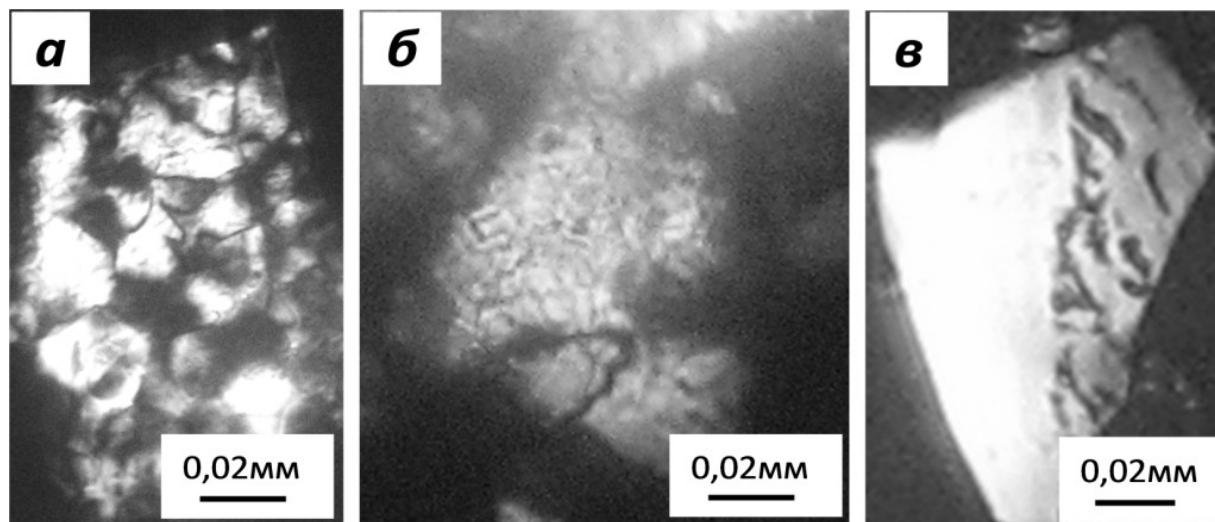


Рис. 2 Вид основных фаз на разных стадиях твердофазного синтеза (николи +): (а) – ФСКВ (900°C), (б) – ФСП (1015°C), (в) – БИ_{3Г} (1330°C).

При повышении температуры до 1015°C в продуктах синтеза развилась фаза со структурой петалита (ФСП, $d = 3.69, 3.62, 3.51$), а ФСКВ и БИ присутствовали в небольшом количестве (рис. 1а). Интервал выделения ФСП составил ~900-1300°C. Кристаллооптически ФСП представлена в виде мелких волокнистых выделений (до 0.006 мм в длину) внутри укрупняющихся зёрен двух ФСКВ (рис. 2б). Размер индивидов ФСП оказался слишком мал для корректного определения их состава с помощью РСМА. Значительный разброс содержания компонентов ($Mg_{1.64}Be_{1.09}Al_{2.26}Si_{5.94}O_{18} - Mg_{3.05}Be_{1.12}Al_{2.46}Si_{5.06}O_{18}$) свидетельствует о неоднородности исследованного образца.

При максимальной температуре синтеза ($T=1340^\circ C$) конечный продукт состоял практически полностью из БИ ($d = 2.97, 3.33, 3.09, 8.30, 4.04$), представленного довольно крупными кристаллами (до 0.1мм). В этой фазе также выделяются по показателю преломления два БИ (БИ1: $n_g=1.534$ и БИ2: $n_g=1.544$), (рис. 2в, светлое – БИ1, тёмное – БИ2, насыщенный ФСП). Подчеркнём, что БИ выделялся от начальных этапов ТФС (900°C) вплоть до окончания синтеза (1340°C). Пересчёт кристаллохимических формул на 18 кислорода (по общепринятой методике [Михайлов и др., 2007]) показал, что составы сформировавшихся БИ в среднем отвечают формулам: $Mg_{1.68}Be_{1.09}Al_{2.42}Si_{5.81}O_{18}$ и $Mg_{1.80}Be_{1.09}Al_{2.25}Si_{5.87}O_{18}$.

Обсуждение результатов

Полученные результаты интересны в нескольких аспектах. Первый касается радикального отличия процессов твердофазного формирования БИ_{3Г} по отношению к БИ_{ст}. Второй – осмысления перехода ФСКВ→ФСП→БИ как полиморфного.

Кардинальным отличием твердофазного процесса получения БИ_{3Г} является, во-первых, проявление в широком интервале температур ФСКВ – фазы, которая отсутствовала при формировании БИ_{ст} (рис. 1). Во-вторых, обращает на себя внимание широкий интервал проявления ФСП по отношению к интервалу выделения этой фазы при кристаллизации БИ_{ст} (рис. 1). В-третьих, возникновение БИ_{3Г} уже на начальных этапах синтеза (при 900°C), по сравнению с БИ_{ст} (1180°C). На локальном уровне это можно представить как реализацию векторного механизма $MgO_4^{ФСКВ} + AlO_4^{ФСКВ} \rightarrow MgO_4^{ФСП} + AlO_4^{ФСП} \rightarrow MgO_6^{БИ} + AlO_4^{БИ}$. Таким образом, можно констатировать резкое различие фазовых портретов (в терминологии [Михайлов, 2011]) субсолидусных областей формирования БИ_{3Г} и БИ_{ст}.

Характер последовательной замены ФСКВ на ФСП и далее на БИ свидетельствует, по данным РФА, о полном преобразовании предыдущей фазы в последующую. Этот факт расценивается как реализация реконструктивного полиморфного перехода в рассматриваемом ряду. Причина такого перехода – кристаллохимическая. Она видится в пересыщенности структуры промежуточной ФСКВ катионами. Так, состав ФСКВ $Mg_{1.76}Be_{1.09}Al_{2.51}Si_{5.70}O_{18}$ соответствует формуле $Mg_{0.20}Be_{0.12}Al_{0.28}Si_{0.63}O_2$ при расчёте на два кислорода (как в структуре кварца). В последней формуле суммарное количество катионов равно 1.23, т.е. превышает теоретическое на 23%. Видимо, именно избыточные катионы Mg, Be, Al (более низкозарядные, чем Si), внедряясь в пустоты каркасной структуры ФСКВ, определяют её метастабильность и преобразование этой фазы в последующую. Таким образом, ФСКВ является фазой, квалифицированной Бюргером [Schreyer, Schairer, 1961] как «наполненная производная структура» (stuffed derivatives of silica structure).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00712).

Литература

Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 1999. – 166с.

Гусев А.А., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б. Механохимический синтез дисперсных материалов / Сборник тезисов Международной научной конференции «Кристаллизация в наносистемах», Иваново, 10-12 сентября 2002. С. 100.

Демина Т.В., Михайлов М.А. Формирование соединений со структурой берилла при твердофазном взаимодействии и в некоторых расплавных средах // Эксперимент в минералогии, Черногоровка: ИЭМ РАН. 1993. С. 154-189.

Колмогоров Ю.Г., Папета А.Ф., Павлушкина Т.К., Сапунар М.З., Морозова И.В., Хапов А.С., Воробьёв С.П., Лукоперова М.Г. Раствор для получения бесщелочного термостойкого стекла // Патент России № 2273607, публ. 2006.04.10, МПК С03В 8/02 (2006.01)

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. Создание фазовых портретов вещества – новое направление описания его структурных состояний с использованием понятий кристаллохимии // Мат-лы. XVII междунар. совещ. «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов». Санкт-Петербург: изд-во СПбГУ. 2011. С. 54.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы MgO-BeO-Al₂O₃-SiO₂ // ЗРМО. 2007. № 7. С. 199-213.

Михайлов М.А., Козлов А.Н., Богданова Л.А., Демина Т.В. О роли расплава при твердофазных процессах // Мат-лы IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». Москва: изд-во РГГРУ. 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.

Schreyer W., Schairer J.F. Metastable solid solutions with quartz-type structures on the join SiO₂-MgAl₂O₄ // Zeitschrift für Kristallographie. 1961. Bd. 116. S. 30-82.

Sei T., Eto K., Tsuchiya T. The role of boron in a low-temperature synthesis of indialite (α -Mg₂Al₄Si₅O₁₈) by sol-gel process // J. of Mat. Sci., 1997. V. 32. P. 3013-3019.