

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ЭВТЕКТОИДНО-ПЕРИТЕКТОИДНОГО ТИПА СИСТЕМЫ $Al_2O_3 - SiO_2$

С.М. Логвинков¹, И.А. Остапенко², О.Н. Борисенко¹, Г.С. Попенко¹, В.Г. Кобзин¹, К.А. Ивашура¹

¹Харьковский национальный экономический университет им. С. Кузнеця

²ООО «Дружковский огнеупорный завод»

E-mail Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua

Кремнезем (SiO_2) и глинозем (Al_2O_3) относятся к наиболее распространенным в природе оксидам, слагая основу представительного класса алюмосиликатных минералов и глинистых веществ. Эти оксиды входили в состав первого искусственного материала, когда человек отметил способность глины, используемой для обваловки первобытного костра в качестве защиты от ветра, переходить из пластического состояния в камнеподобное, образуя низкообоженный шамот. Длительная стадия эмпирического познания системы «кремнезем - глинозем» в ходе развития гончарства и описательной минералогии уже давно сменилась и в настоящее время наблюдается интенсивная стадия научных исследований, имеющих фундаментальное значение для современной технологии керамики и геохимии.

Наиболее детально исследуются дискуссионные вопросы стабильности соединений группы силлиманита $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (далее приняты сокращения в оксидной записи: А – Al_2O_3 , S – SiO_2), характер плавления муллита и его участие в формировании твердых растворов в кремнеземистой и глиноземистой областях диаграммы состояния исследуемой системы. В исследованиях [1 – 8] получено ряд теоретических и экспериментальных результатов, позволяющих с единых позиций рассматривать процессы фазообразования и разрешать наиболее актуальные вопросы о субсолидусном строении системы А–S, являющимся физико-химической основой создания материалов с заранее заданными свойствами. Актуальным представляется обсудить важнейшие положения о фазовых взаимоотношениях в системе А–S и изменчивость механизмов твердофазных реакций в зависимости от концентрации и температуры взаимодействия.

При термодинамическом анализе твердофазных реакций устанавливалась [1] стабильность муллита (A_3S_2) в комбинации с кремнеземом по отношению к силлиманиту и силлиманита в комбинации с корундом по отношению к муллиту:



Оказалось, что при нормальном давлении реакция (1) термодинамически возможна в исследованном интервале температур (850 – 1380 К), а развитие реакции (2) в прямом направлении вероятно лишь выше 1187 К. Из этих результатов сделаны три вывода:

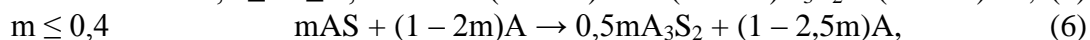
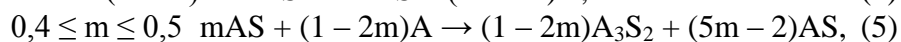
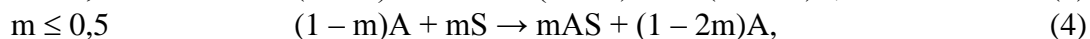
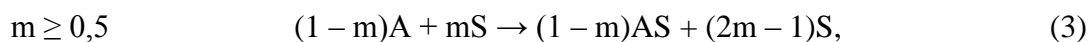
1. силлиманит не является высокобарическим соединением, т.к. синтез муллита осуществляется через силлиманит;

2. в глиноземистой области системы А–S возможны два пути синтеза муллита, т.к. муллитизирующими причинами могут выступать недостаток в

реагентах кремнезема (или избыток глинозема в продуктах) или недостаток образующегося силлиманита;

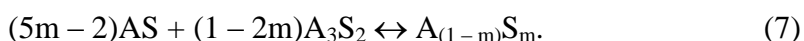
3. при избытке кремнезема в исходной реакционной смеси с глиноземом – непосредственный синтез муллита не характерен.

Запись этих выводов в форме химических реакций безальтернативна и предложена в [2]:

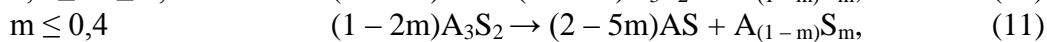
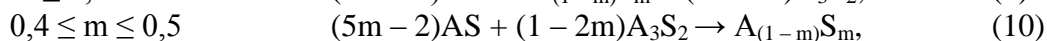
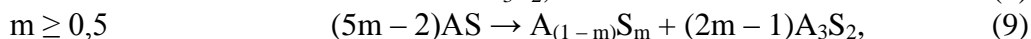
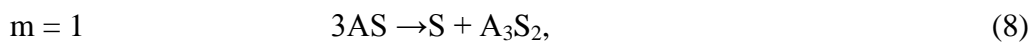


где m – коэффициент стехиометрии исходных оксидов ($0 \leq m \leq 1$).

Ступенчатое изменение механизма взаимодействия (3) – (6) в зависимости от значения m должно учитывать возможность участия твердых растворов, которые экспериментально отмечаются и в кремнеземистой, и в глиноземистой областях системы [9 – 11]. Такая возможность реализуется за счет подвижного равновесия между муллитом, силлиманитом и твердым раствором замещения $A_{(1-m)}S_m$, предложенного [2] в форме эвтектоидно-перитектоидной реакции:



В специфической реакции (7) коэффициент строго определен параметром нестехиометрии твердого раствора и взаимосвязан с соотношением между муллитом и силлиманитом. В зависимости от значения параметра m и температуры реакция (7) гибко изменяет направленность и механизм взаимодействия, в частности, для характеристических значений m :



Дополнительное ветвление термодинамических путей развития реакций (3) – (6) реализуется из-за участия твердых растворов в определяющей реакции (7). С учетом этого составлена обобщенная схема фазообразования в различных концентрационных интервалах системы $A - S$, спрогнозировано наличие лабильных концентрационных областей фазового распада твердых растворов в кремнеземистой и глиноземистой областях, формирующих в субсолидусном строении купола, ограниченные спинодалями. Расчетные значения критической концентрации, отвечающие вершине купола: в глиноземистой области $m = 0,5 - 0,1 \cdot \sqrt{5} \approx 0,276$, в кремнеземистой области $m = 0,4 + 0,1 \cdot \sqrt{6} \approx 0,645$ [2, 5, 8], что полностью согласуется с данными других исследователей [13] по значениям критических концентраций, в частности, 64 мол. % SiO_2 в кремнеземистой области. Все особенности химического взаимодействия по реакции (7) проанализированы [2 – 8] и им найдены соответствующие графические элементы на диаграмме состояния системы $A-S$ (рис.).

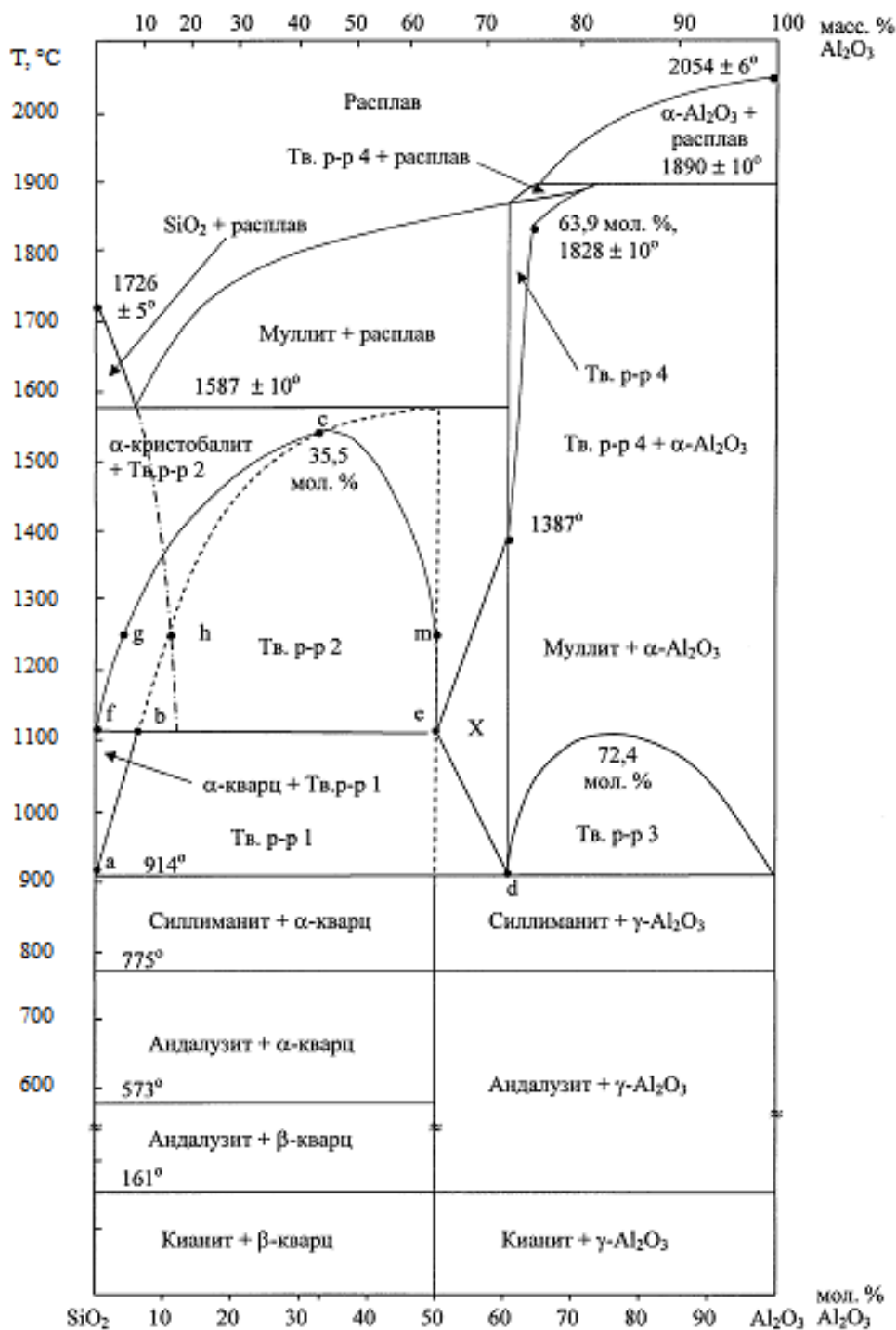


Рис. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 – SiO_2

В субсолидусной области на рис. присутствуют вертикали составов стабильных соединений – муллита и соединений группы силлиманита. Однако, синтез полиморфных соединений AS возможен только до 914°C , что является существенным препятствием для твердофазного их синтеза при нормальном

давлении и до сих пор многие исследователи полагают кианит, андалузит и силлиманит высокобарическими соединениями. Муллит образуется лишь выше 914 °С благодаря либо фазовому распаду силлиманита в кремнеземистой области, либо спинодальному распаду твердых растворов в глиноземистой области (твердый раствор 3 на рис.). экспериментально факт конкурентности синтеза «муллит или силлиманит» известен очень давно, например, [13], но длительное время не воспринимался материаловедами. В [13] со ссылкой на исследования 1929-30 гг. Дж. Гиксона, Ш. Рэксби и О. Крауза говорится, что в интервале 900 – 1100 °С одновременно происходит монотропное превращение γ -глинозема в α -модификацию, образование силлиманита (выделение 45,95 кал тепла) и муллита.

Муллит в субсолидусной области сосуществует с твердыми растворами различных составов. Со стороны кремнезема образуется треугольной формы область (X на рис.), две стороны которой согласно (7) отвечают твердым растворам с составами: стремящимся от A_3S_2 к AS (состав силлиманита у твердых растворов достигается выше 1100 °С) и противоположного стремления: от AS к A_3S_2 (состав A_3S_2 достигается к 1387 °С). Со стороны глинозема муллит сосуществует с метастабильными твердыми растворами (твердый раствор 3 на рис.) примерно до 1100 °С, затем – с корундом до 1387 °С, а выше этой температуры – с твердыми растворами состав которых согласно (7) пересыщен А по отношению к составу муллита (так называемые прагиты): при 1828 °С достигается состав A_2S , при 1890 °С – состав A_3S .

Характер плавления стехиометрического муллита конгруэнтный около 1850 °С, однако, со стороны глинозема на диаграмме к вертикали A_3S_2 прилегают твердые растворы перитектического типа (твердый раствор 4 на рис.): перитектика при 1890 °С A_2S . Указанное обстоятельство существенно затрудняет точное экспериментальное измерение температуры плавления муллита и позволяет понять причины распространения составов твердых растворов вплоть до практически чистого корунда. Такие твердые растворы со структурой муллита, но без кремнезема экспериментально зафиксированы [14].

Таким образом, реакция (7) предопределяет все особенности сосуществования фаз в субсолидусной области системы А–S. Всесторонние исследования эвтектоидно-перитектоидных взаимодействий между кремнеземом и глиноземом в настоящее время предстоит выполнить, что послужит мощным стимулом в создании новых керамических материалов, а также предоставит геохимикам фундаментальные результаты для изучения равновесных комбинаций фаз системы А–S при высоких давлениях.

Список литературных источников:

1. Логвинков С.М. термодинамические аспекты фазообразования в системе Al_2O_3 - SiO_2 / С.М. Логвинков, В.В. Макаренко, Н.С. Чопенко, Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, В.Н. Сидоров // Вестник НТУ «ХПИ». – 2003. - № 14. – С. 52 – 55.

2. Логвинков С.М. Особенности твердофазных взаимодействий и субсолидусного строения системы Al_2O_3 - SiO_2 / С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. - № 6. – С. 7 – 15.

3. Логвинков С.М. Моделирование границы муллитовых твердых растворов в высокотемпературной области системы Al_2O_3 - SiO_2 / С.М. Логвинков, Д.А. Бражник, Н.К. Вернигора, В.В. Макаренко, В.П. Шаповалов, Н.С. Цапко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2005. - № 52. – С. 143 – 147.

4. Логвинков С.М. Особенности термодинамической эволюции каолинита и реакционной диффузии при синтезе муллита / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, Н.К. Вернигора, В.Н. Шумейко, Н.С. Цапко // Тезисы докладов международной конференции «Мезоскопические явления в твердых телах», 26 февраля – 1 марта 2007. – Донецк: ООО «Цифровая типография». – 2007. – С. 37.

5. Логвинков С.М. Тестирование диаграммы состояния Al_2O_3 - SiO_2 согласно экспериментальным данным термической эволюции каолинита / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Н.С. Цапко, В.П. Шаповалов // Вісник НТУ «ХП». – 2007. - № 8. – С. 161 – 172.

6. Логвинков С.М. Проблемы неравнозначности условий фазообразования в шамоте / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск, 2007. - № 1. – С. 34 – 40.

7. Логвинков С.М. Влияние режимов обжига на степень муллитизации огнеупорной глины марки ДН-0 / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко // Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». Харків: Каравелла, 2008. – № 108. – С. 180 – 189.

8. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики : монография / С.М. Логвинков. – Харьков: Издательство ХНЭУ, 2013. – 248 с.

9. Klug F.J. Alumina-silica phase diagram in the mullite region / F.J. Klug, S. Prochazka, R.H. Doremus // J. Amer. Ceram. Soc. – 1987. – V. 10. – P. 750 – 759.

10. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1988. – 200 с.

11. Pask J.A. Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the Al_2O_3 - SiO_2 system / J.A.Pask // J. European Ceram. Soc. – 1996. – V. 16. – P. 101 – 108.

12. Risbud S.H. Calculated thermodynamic data and metastable immiscibility in the system SiO_2 - Al_2O_3 / S.H. Risbud, J.A.Pask // J. Amer. Ceram. Soc. – 1977. – V. 60, № 9-10. – P. 418 – 424.

13. Огнеупоры: Справочник огнеупорной промышленности / тепловые процессы и установки // Под ред. Г.О. Гросса. – М.-Л.: Гос. изд. строй. лит., 1939. – Т. 2. – 1035 с

14. Duvigneaud P.H. Existence of mullite without silica / P.H. Duvigneaud // J. Amer. Ceram. Soc. – 1974. – V. 5, № 5. – P. 224.