Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИНЕЛЬНИКОВ

О КИНЕТИКЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КВАРЦА В ТРИДИМИТ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 8 I 1955)

Несмотря на большое значение полиморфных превращений кремнезема в технологии силикатов, эти превращения изучены еще недостаточно. Не определены все возможные модификации кремнезема; почти нет данных по механизму взаимных превращений отдельных модификаций кремнезема, их последовательности и в особенности кинетики ([1]).

Трудность изучения системы SiO_2 объясняется отсутствием методики, которая позволяла бы четко и однозначно количественно определять содержание различных модификаций кремнезема, особенно в порошках.

При помощи вакуумного адиабатического калориметра ([2]) оказалось возможным измерять самые незначительные тепловые эффекты, связанные с перестройкой внутренней структуры вещества, что позволяет достаточно точно производить фазовый анализ.

По этой методике было проведено исследование кинетики превращения кварца в тридимит. Из предварительно размельченного горного хрусталя высокой чистоты * был приготовлен ряд однородных по размеру зерен фракций кварца. В опытах применялись зерна кварца следующих размеров (в μ): 5—7; 7—10; 10—14; 14—20; 20—24; 24—28; 28—36; 53—74; 74—104; 104—125; 125—147; 147—180; 180—208. Мелкие зерна кварца были разделены путем взмучивания и осаживания кварцевого порошка в цилиндре с водой; крупные — при помощи рассева на стандартных ситах.

Для получения тридимита были использованы в качестве минерализаторов Na_2WO_4 (до 300%, по Феннеру), Li_2CO_3, K_2CO_3, Na_2CO_3 (от 2,5 до 6,0%). Последующее исследование в калориметре образцов тридимита, полученных при помощи различных минерализаторов, показало их идентичность с точки зрения величин тепловых эффектов полиморфных превращений $\gamma \rightarrow \beta$-тридимит и $\beta \rightarrow \alpha$-тридимит, а также температур этих превращений. Различие в действии минерализаторов заключалось лишь в скорости перерождения кварца в тридимит. Наиболее быстро идет перерождение кварца в тридимит в присутствии расплава вольфрамата натрия.

В описываемой ниже серии опытов в качестве минерализатора применялся углекислый литий. Каждая фракция кварца выдерживалась в платиновом тигле в течение некоторого времени в печи при температуре 1200° и после воздушной закалки исследовалась в калориметре. Определив величину теплового эффекта $\gamma \rightarrow \beta$-превращения тридимита и заранее зная эту величину для равновесного тридимита, мы простым расчетом устанавливали содержание тридимита в образце.

На рис. 1 приведены результаты опытов. Этими опытами установлено сложное влияние размеров частиц кварца и количества вводимого мине-

* Содержание SiO_2 в использованных для исследования образцах составляло 99,90%.

рализатора на кинетику превращения кварца в тридимит. Оказалось, что распространенная в настоящее время точка зрения о том, что с увеличением тонкости помола возрастает и скорость перерождения кварца в тридимит, справедлива лишь до определенной величины частиц кварца.

Для мелких частиц кварца увеличение количества минерализатора

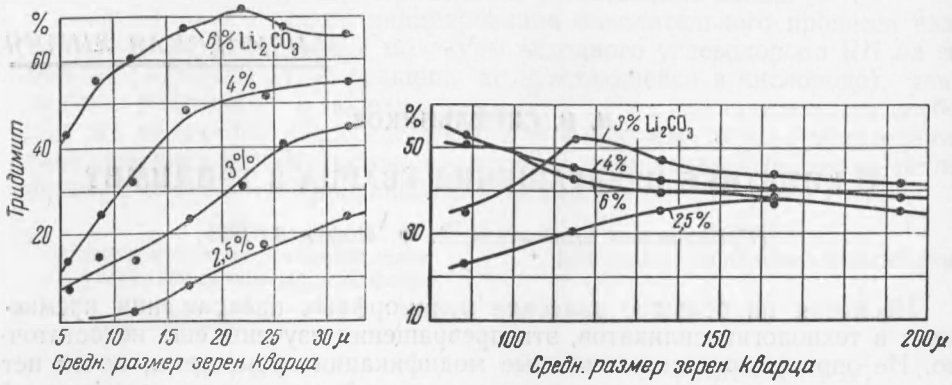


Рис. 1. Кривые перерождения кварца в тридимит. Параметр кривых — количество вводимого минерализатора; температура обжига 1200°; длительность выдержки 10 час.

резко увеличивает выход тридимита в образце. Для частиц кварца с размером больше, чем 100 μ, наоборот увеличение количества минерализатора даже несколько уменьшает выход тридимита. Таким образом, для получения максимальной скорости перерождения кварца в тридимит необходимо брать тем более крупные частицы кварца, чем меньшее количество минерализатора вводится в образец.

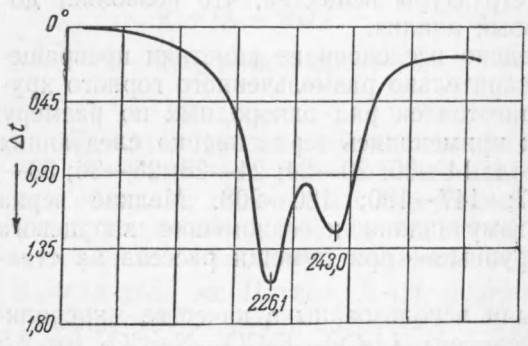


Рис. 2. Кривая нагревания. 50 % фракции 10—14 μ и 50% фракции 53—74 μ. 3% Li_2CO_3. 1200°, 2 часа

Опыты показали также, что первой ступенью превращения кварца в тридимит является во всех случаях кристобалит, однако температура $\beta \rightarrow \alpha$-превращения последнего не является постоянной.

В табл. 1 приведены температуры превращения кристобалита для различной зернистости исходного кварца. Из таблицы видно, что точка превращения $\beta \rightarrow \alpha$-кристобалита смещается в сторону более низких температур с увеличением выдержки образцов в печи и с увеличением крупности исходных зерен кварца. Интересно, что если взять две фракции кварца, например 10—14 и 53—74 μ, предварительно их перемешать, добавить минерализатор и обжечь в печи, то при последующем термоанализе эндотермический пик $\beta \rightarrow \alpha$-превращения кристобалита оказывается разделенным на 2 пика (рис. 2). Таким образом, даже в смеси каждая фракция кварца ведет себя в процессе перерождения кварца по-разному.

Эти же опыты показали, что кристобалит сохраняется дольше всего в образцах, приготовленных из наиболее мелких фракций кварца. При этом при одной и той же выдержке образцов в печи максимальное количество кристобалита содержится в образцах, приготовленных из мелочи. С увеличением размеров зерен кварца количество его уменьшается, а затем незначительно увеличивается вновь. Опыты показали, что скорость обра-

зования кристобалита как промежуточной фазы процесса превращения кварца в тридимит значительно больше, чем скорость последующего превращения метастабильного кристобалита в тридимит.

Таблица 1

Температура перехода $\beta \rightarrow \alpha$ кристобалита в °С

Размер зерен в μ	Длительность выдержки при 1200°				
	1 мин.	2 часа	10 час.	25 час.	35 час.
7— 10	260,0	250,5	243,2	226,2	—
10— 14		246,6	243,2	220,4	—
14— 20		244,2	238,0	—	—
20— 24		239,8	235,1	—	—
24— 28		235,8	—	—	—
28— 36	241,5	232,5	—	—	—
53— 74		224,7	—	—	—
74—104		218,0	211,0	—	—
104—125		208,3	—	—	—
125—147		210,0	201,0	—	—
147—180		209,7	201,0	—	—
180—208		211,2	200,0	—	—

Механизм превращения кварца в тридимит весьма сложен, и проведенных опытов недостаточно, чтобы вскрыть этот механизм. Существующая теория ([3], [4]) также не может объяснить полученные закономерности.

Микроскопическое исследование образцов показало сходство зерен по внешнему виду. Например, при небольших выдержках образцов в печи хорошо наблюдается псевдоморфоза первой фазы по кварцу. Анализ полученных препаратов показал также возможность одновременного присутствия всех трех модификаций кремнезема: тридимита, кристобалита и кварца в одном и том же препарате при отмеченном выше сходстве микроскопической картины отдельных зерен, размеры которых приблизительно соответствуют первоначально взятым зернам кварца. Так как плотности этих модификаций кремнезема сильно разнятся, то естественно предположить возникновение в каждом зерне напряженных состояний.

Можно предположить, что роль минерализатора для первой ступени превращения кварца в тридимит (образование первой промежуточной фазы — кристобалита) будет заключаться и в том, что образовавшаяся жидкая фаза, смачивая поверхность кристалла, уменьшает этим поверхностное натяжение на данном участке границы раздела кристалл — жидкая фаза, что весьма ускоряет протекание реакции перерождения кварца, которая всегда начинается с поверхности и идет вглубь зерна. Возможно, что роль поверхностного натяжения сказывается и в том, что первой фазой превращения кварца в тридимит является именно кристобалит — высокотемпературная модификация кремнезема, имеющая наименьшее поверхностное натяжение.

Для процесса превращения метакристобалита в тридимит роль минерализатора следует, возможно, связывать уже с диффузионными процессами, поскольку процесс этот идет с малой скоростью.

Рассматривая полученные кривые кинетики, можно сделать предположение, что образующаяся жидкая фаза для мелких частиц с большой удельной поверхностью располагается на поверхностных гранях лишь на отдельных ее участках. С увеличением размера частиц часть поверхности, которая покрывается жидкой пленкой, увеличивается, и при определенном размере частиц жидкая фаза обволакивает всю поверхность зерна. Этому размеру соответствуют максимальная скорость перерождения и наилучшее спекание.

Дальнейшее увеличение размеров частиц, естественно, уменьшает выход тридимита, но ухудшается и спекаемость, так как толщина пленки увеличивается и прочность «склейки» уменьшается. Увеличение количества вводимого минерализатора приводит к смещению максимума перерождения в сторону более мелких частиц, и выход тридимита, соответственно, сильно растет. Для крупных частиц, когда жидкая фаза обволакивает всю поверхность зерна, дальнейшее увеличение количества минерализатора не сказывается на скорости образования тридимита.

Высказанные здесь соображения о механизме действия минерализаторов требуют, конечно, дальнейшей проверки.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
4 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. П. Будников, А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах, 1949. [2] Н. Н. Синельников, ДАН, 92, 369 (1953). [3] И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 86, 137 (1952). [4] Nelson, W. Taylor, Cho-Juan-Lin, J. Am. Cer. Soc., 24, 57 (1941).