

Application of Mechanical Activation to the Solid-Phase Synthesis of Beryllium Indialite

S. G. PECHERSKAYA, M. A. MIKHAILOV, L. A. BOGDANOVA and A. G. PROYDAKOV

УДК 549.07:549.646/632

Применение механической активации для твердофазного синтеза бериллиевого индиалита

С. Г. ПЕЧЕРСКАЯ¹, М. А. МИХАЙЛОВ¹, Л. А. БОГДАНОВА¹, А. Г. ПРОЙДАКОВ²

¹Институт геохимии Сибирского отделения РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск 664033 (Россия)

E-mail: svelta@igc.irk.ru

²Иркутский государственный университет, ул. Лермонтова, 126, Иркутск 664033 (Россия)

Аннотация

Исследовано влияние способа измельчения на размер частиц компонентов шихты и параметры твердофазного синтеза бериллиевого индиалита из смеси сухих оксидов BeO, MgO, Al₂O₃, SiO₂. Показано, что при использовании механической активации образование промежуточных фаз начинается при температуре 1100 °С, а формирование бериллиевого индиалита – при 1200 °С. Содержание бериллиевого индиалита к моменту достижения 1340 °С в активированной смеси составляет ~90 %, в то время как без применения механоактивации – только ~50 %.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы (кристаллы, керамика и стекла) системы RO–BeO–Al₂O₃–SiO₂ привлекают постоянное внимание как основа твердотельных лазеров, оптических стекол, высокопрочного оптического стекловолокна, изоляторов, термолюминесцентных дозиметров благодаря уникальному сочетанию ценных физико-химических, спектроскопических и механических свойств (прозрачность, низкий коэффициент термического расширения, высокая твердость и т. д.) [например, 1–4]. Подчеркнем, что, например, в системе MgO–Al₂O₃–SiO₂ одним из широко используемых в керамической промышленности соединений является кордиерит Mg₂Al₄Si₅O₁₈. Ценные свойства керамики на основе кордиерита привлекают внимание исследователей, заставляя вести интенсивный поиск энергосберегающих методов его синтеза, в том числе, варьируя характер исходных ингредиентов [5].

Одним из перспективных материалов системы BeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ является бериллиевый индиалит (БИ, идеальная формула – Mg₂BeAl₂Si₆O₁₈). К настоящему времени это соединение, изоструктурное гексагональным бериллу Al₂Be₃Si₆O₁₈ и индиалиту Mg₂Al₄Si₅O₁₈ [6, 7], синтезировано раствор-расплавным, расплавным, твердофазным [8] и гидротермальным [9] методами. Однако при твердофазном синтезе для получения практически монофазного спека бериллиевого индиалита используются высокие температуры (1340 °С) и длительная выдержка (45–50 ч). С другой стороны, как известно, механическое дробление шихты для твердофазного синтеза позволяет значительно интенсифицировать процессы их взаимодействия [10]. Это приводит к существенному снижению параметров синтеза. Для ромбического кордиерита – изохимического аналога индиалита – механическая активация исходной шихты позволила уменьшить температуру начала формирова-

ния промежуточных и конечных продуктов синтеза по крайней мере на 100 °С [11]. При этом монофазный спек кордиерита удается получить уже после часовой выдержки при температуре синтеза (1400 °С). Здесь указано, что последовательность фазовых превращений практически не зависит от механической обработки шихты.

Ранее [8] установлено, что при температуре 1220 °С и выдержке 288 ч образуется небольшое количество (~35 %) бериллиевого индиалита при твердофазном процессе в смеси $2\text{MgO} \cdot \text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Содержание бериллиевого индиалита в продукте синтеза достигало 90 % лишь при спекании в течение 180 ч при 1340 °С. Оптимальные условия получения бериллиевого индиалита из стехиометрической смеси оксидов (пригодного для последующего выращивания его кристаллов из расплава): нагрев шихты до 1340 °С и последующая изотермическая выдержка при этой температуре в течение 45–50 ч. При этом показано, что формирование бериллиевого индиалита – это сложный процесс поэтапного преобразования и взаимодействия одно- и двухкомпонентных промежуточных фаз. Здесь в качестве промежуточных соединений наблюдались кристобалит, шпинель, хризоберилл, энстатит, форстерит. В конечном продукте синтеза кроме бериллиевого индиалита присутствовал кристобалит.

В настоящей работе оценено влияние механической активации на размеры частиц компонентов шихты и на параметры получения бериллиевого индиалита твердофазным способом.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходная шихта представляла собой смесь сухих, в основном рентгеноаморфных оксидов BeO (ч.), Al_2O_3 (ч.), MgO (ч.д.а., содержит ~15 % периклаза) и SiO_2 (ос.ч.) в соотношении

1 : 1 : 2 : 6, что соответствует идеальной стехиометрии БИ. Измельчение шихты проводилось двумя способами. По первому способу (композиция I) компоненты истирали вручную в этаноле до получения визуально однородной смеси. Это аналогично ранее использованному способу [8]. Размер частиц оксидов определялся с помощью ультразвукового лазерного анализатора Micro-Sizer-201. По второму способу (композиция II) смесь оксидов измельчалась в шаровой центробежной мельнице Pulverisette-6 (время обработки 120 мин). Механическая активация шихты и определение размеров частиц проведены с помощью фотоседиментографа Analysette-20.

Режим твердофазного синтеза включал одновременный нагрев композиций I и II и их закалку на воздухе при достижении 900, 1000, 1100, 1160, 1200, 1240, 1280, 1300 (после изотермической выдержки 18 ч) и 1340 °С (после изотермической выдержки в течение 1 ч). Рент-геновский фазовый анализ образцов проводился с использованием ДРОН-3 (CuK_α -излучение, скорость движения счетчика 1 град/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что измельчение исходной шихты разными способами привело к сильно различающимся результатам (табл. 1, рис. 1). Отметим, что обобщенная кривая гранулометрического состава композиции I построена на основе измерения диаметра зерен Al_2O_3 , MgO и SiO_2 с учетом их массовой доли в шихте. Влиянием BeO на вид кривой решено пренебречь, так как массовая доля бериллия в шихте составляет всего 4.4 %.

Видно, что гранулометрический состав композиции I заключен в широком интервале: от долей до сотен микрон. Для композиции же II этот интервал очень узкий.

ТАБЛИЦА 1

Условия измельчения и гранулометрические характеристики шихт

Характеристика	Композиция I, измельчение вручную	Композиция II, МА
Время измельчения, мин	До визуально однородной массы	120 мин
d_{50} , мкм	54.52	4.43
d_{\min}/d_{\max} , мкм	<0.6/300 и более	<0.6/22
d преобладающий, мкм	100–150	4–10

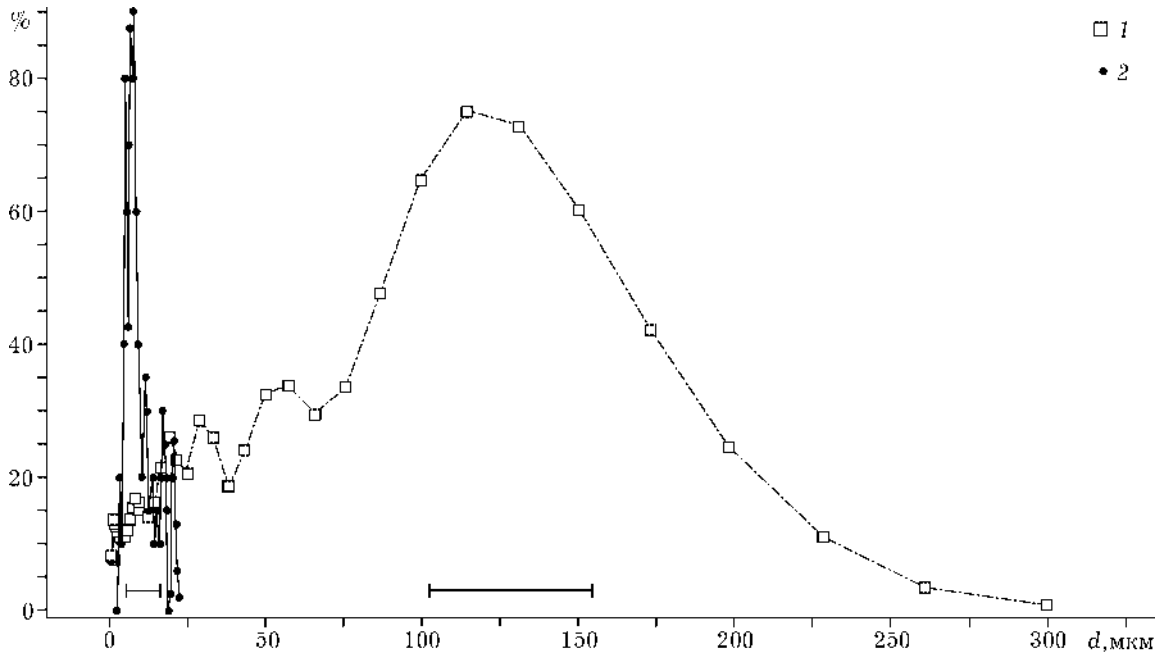


Рис. 1. Гранулометрический состав шихты композиций I (1) и II (2). Показаны интервалы преобладающих размеров частиц.

Различие в подготовке шихты привело к значительному отличию и в результатах твердофазного синтеза (рис. 2). Видно, что практически все фазы – и конечная (бериллиевый индиалит), и многочисленные промежуточные – в композиции I формируются при существенно более высоких температурах, чем в композиции II. Кроме того, температурный интервал кристаллизации почти всех фаз в композиции I в сравнении с композицией II значительно более узкий. Рассмотрим подробнее различия исследованных композиций. На

дифрактограмме исходной смеси композиции II (после механической активации) кроме периклаза наблюдались дополнительные рефлексы (предположительно кварца). При нагреве шихт до 900 °C фазовый состав образцов обеих композиций практически не изменился. Лишь в смеси II немного увеличилась доля рентгеноаморфной фазы (за счет уменьшения количества кварца и исходного периклаза). При достижении 1000 °C в смеси I сформировался бромеллит (в дополнение к исходному периклазу), а в композиции II, напротив, произошел практически полный переход вещества в аморфное состояние. Образцы, синтезированные при 1100 °C, заметно различались по фазовому составу. Так, в композиции I присутствовали лишь однокомпонентные кристаллические фазы: периклаз, кварц и бромеллит. В смеси II наряду с меньшей интенсивностью дифракционных рентгеновских пиков периклаза и кварца и отсутствием бромеллита наблюдались небольшие, но хорошо разрешенные рефлексы двухкомпонентных соединений: форстерита и энстатита. Нагрев до 1200 °C привел к образованию в смеси I еще одной однокомпонентной фазы (корунда), а также форстерита и энстатита. При этой же температуре в смеси II

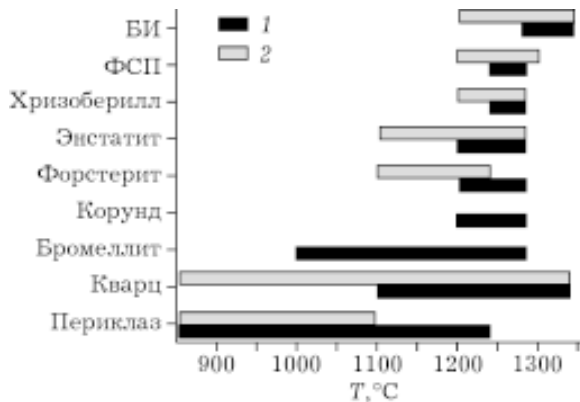


Рис. 2. Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза композиций I (1) и II (2).

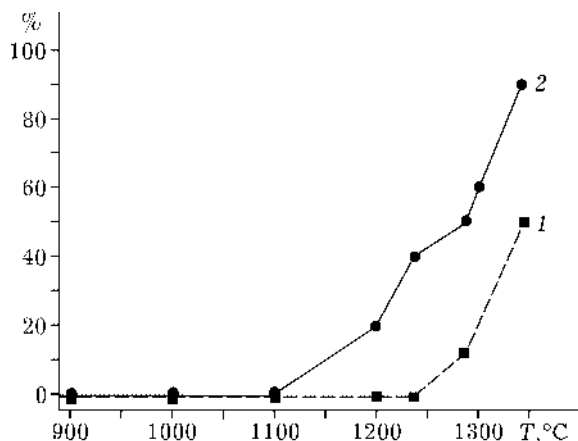


Рис. 3. Зависимость содержания бериллиевого индиалита от температуры твердофазного синтеза композиций I (1) и II (2).

полностью исчез исходный периклаз и (в дополнение к присутствующим форстериту и энстатиту) сформировались бериллиевый индиалит, хризоберилл, а также соединение, идентифицированное нами как фаза со структурой петалита (ФСП). Последняя фаза описана ранее [8] как четырехкомпонентный бериллсодержащий структурный аналог ФСП системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, близкий по составу к бериллиевому индиалиту. При $1240\text{ }^\circ\text{C}$ в смеси I практически не было периклаза, но оставались форстерит, энстатит, корунд, броммелит, кристобалит и появились хризоберилл и ФСП. В смеси II при этой температуре исчез только форстерит. Небольшое количество бериллиевого индиалита в смеси I обнаружено в образце лишь при $1280\text{ }^\circ\text{C}$. При той же температуре в смеси II доля бериллиевого индиалита увеличилась до 50% на фоне уменьшения количества промежуточных фаз (рис. 3). После выдержки композиции II при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в ней обнаружены бериллиевый индиалит, кристобалит и следы ФСП, исчезли энстатит и хризоберилл. При $1340\text{ }^\circ\text{C}$ в композиции I появились бериллиевый индиалит (~50%), тридимит (или фаза с его структурой) и уменьшилось количество кристобалита. При этой заключительной температуре слиток композиции II представлял собой сочетание бериллиевого индиалита (~90%) и кристобалита.

Таким образом, показано, что при использовании механической активации шихты существенно снижается температура начала формирования бериллиевого индиалита и увеличивается скорость его кристаллизации. Различие синхронных промежуточных фазовых составов смесей I и II обусловлено различием скорости реакций. Возможное влияние механической активации на механизм образования бериллиевого индиалита требует дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

При использовании механической активации исходной смеси состава $BeO : Al_2O_3 : MgO : SiO_2 = 1 : 1 : 2 : 6$ получены следующие результаты.

1. Достигнуто значительное снижение температуры начала твердофазного взаимодействия компонентов (на $80-100\text{ }^\circ\text{C}$).
2. Скорость кристаллизации бериллиевого индиалита как продукта твердофазных реакций существенно возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. П. Солнцев, Р. И. Машковцев, В. Е. Истомина, Под ред. Д. К. Архипенко, Спектроскопия и рентгенография минералов, Наука, Новосибирск, 1975, с. 77.
- 2 В. В. Федотова, Г. Л. Бычкова, С. В. Ширяев, Тр. IV Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение", изд. ВНИИСИМС, Александров, 1999, с. 84.
- 3 Н. Х. Валеев, Синтез, строение и некоторые свойства щелочно-земельных берилловых стекол. Дис. ... канд. хим. наук, Урал. политехн. ин-т, Свердловск, 1977.
- 4 Пат. 49-18602 Япония, 1974.
- 5 Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев, Кордиерит – перспективный керамический материал, Изд-во СО РАН, Новосибирск, 1999.
- 6 Минералы: Справочник, Под ред. Ф. В. Чухрова, т. III, вып. 2, Наука, Москва, 1981, с. 83.
- 7 Ю. И. Смолин, Ю. Ф. Шепелев, М. А. Михайлов, Кристаллография, 44, 3 (1999) 454.
- 8 Т. В. Демина, М. А. Михайлов, Под ред. М. Б. Эпельбаума, Эксперимент в минералогии, т. II, изд. ИЭМ РАН, Москва, 1993, с. 154.
- 9 A. Hölscher, W. Schreyer, *Eur. J. Mineral.*, 1 (1989) 21.
- 10 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 11 В. Е. Морозкова, Г. Р. Карагедов, А. С. Бергер, *Сиб. хим. журн.*, 1 (1993) 115.