ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 341-345

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 341-345

УДК 666. 651

С.М. Логвінков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобизєва, Л.П. Гуренко

Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфіринових і кордієритових твердих розчинів

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
вул Фрунзе, 21, м.Харків, 61002, Україна
E-mail: Kobyz@kpi.kharkov.ua; Sgd@kpi.kharkov.ua

Уточнено реперні температури процесів фазоутворення в системі M-A-S і відкоригована точка зору на послідовність і специфіку їх перебігу. Виділено найбільш перспективні варіанти технологічних заходів, реалізація яких забезпечує в матеріалах, які синтезуються, формування підвищених або нетрадиційних комбінацій властивостей.

Ключові слова: сапфірин, кордієрит, тверді розчини, фазовий склад, срінодальний механізм, технологія, кераміка.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 3.06.2002

Відомими дослідженнями [1,2] показано, що в основі процесу фазоутворення матеріалів системи M-A-S (тут і надалі прийнято скорочення: M-MgO, A-Al_2O_3, S-SiO_2) і процесів катіонного масообміну в механізмах синтезу сапфірину та кордієриту лежать єдині закономірності. Ці закономірності адекватно моделюються всього трьома "елементарними" реакціями, які здатні спрягатися поміж собою в різних комбінаціях в залежності від температури. В [3] закладено основи реалізації "елементарних" реакцій в декілька етапів: утворення гомогенних твердих розчинів (тв. р.); їх насичення до досягнення границі розчинності; два послідовних, етапи фазового розпаду (ФР), один з яких – за спінодальним механізмом; ускладнення ФР за рахунок термодинамічної нестійкості сапфірину і кордієриту стехіометричних складів.

В результаті досліджень і термодинамічних розрахунків нами уточнено реперні температури процесів фазоутворення в системі M-A-S і відкоригована точка зору на послідовність і специфіку їх перебігу. Необхідність узагальнити закономірності та особливості утворення сапфіринових і кордієритових тв. р., виділити етап ФР їх тв. р. за спінодальним механізмом, як найбільш перспективний для регулювання властивостей синтезованих матеріалів системи M-A-S, визначило мету роботи.

Сапфіринові тв. р. починають утворюватися вище 1135 К. Дифузійна рухливість при подібних температурах не забезпечує індивідуалізації продуктів взаємодії тв. р. корунду в шпінелі (MA_y) з тв. р. корунду в енстатиті ($4MS_{(1-0,5x)} \cdot 0,25xA$). Тому склад утворених тв. р. можна вважати сумарним по відношенню до складів вихідних сполук (початкові значення параметрів нестехіометрії : x = 0, y = 0,6 [2]):

$$4MA_y + 4MS_{(1-0,5x)} \cdot 0,25xA = M_8A_{4(y+0,25x)}S_{4(1-0,5x)} \quad (1)$$

Подібні тв. р. називають гомогенними через порушення трансляційної симетрії кристалічних граток статистично розподіленими структурними мотивами сполук, які утворюють цей тв. р., що обумовлює певну схожість зі склофазою. З підвищенням температури обмеження кінетичного характеру знімаються та зростає ймовірність здійснення ФР недонасичених (визначається сумарним значенням (y+0,25x) < 1) гомогенних тв. р. (мабуть за зародковим механізмом) на форстерит (M2S) і ненасичений сапфіриновий тв. р.:

$$M_8A_{4(y+0,25x)} \cdot S_{4(1-0,5x)} \rightarrow M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)} + 2M_2S \quad (2)$$

Це перший етап ФР і він інтенсифікується вище 1255 К, коли диспропорціювання стехіометричного

сапфірина ($M_4A_4S_2$) стає менш термодинамічно вигідним, ніж його утворення спільно з форстеритом:

$$M_4A_4S_2 \rightarrow 4MA + 2S \quad (3)$$

$$4MA + 4MS = M_4A_4S_2 + 2M_2S \quad (4)$$

За нашими розрахунками саме при 1255 К досягаються рівні значення змін вільної енергії Гіббса (ΔG) в реакціях (3) і (4): – 37 кДж/моль.

Параметр нестехіометрії "y", на нашу думку, досягає значення 1,0 до 1360 К, внаслідок чого в реакції (2) визначаються умови для кінцевої індивідуалізації у продукті взаємодії стехіометричного сапфірину складу $M_4A_4S_2$ (моноклинний) і форстериту. Разом з цим, ми вважаємо можливим існування в метастабільному стані ненасичених сапфіринових тв. р., склад і структура кристалічної гратки яких з підвищенням температури до 1360 К наближаються до стехіометричного сапфірину. Напевно, метастабільний стан таких тв. р. сапфірину визначено наявністю у них деякої кількості гомогенних тв. р., які стабілізують структурні недосконалості кристалічної гратки.

Кордієритоутворення являє собою більш глибоку стадію процесу, який почався сапфіриноутворенням і для якого сапфіринові тв. р. є проміжними продуктами синтезу. Тому кордієритові гомогенні тв. р. починають утворюватись з ненасичених метастабільних сапфіринових тв. р. за реакцією:

$$M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)} + 16MS_{(1-0,5x)} \cdot 0,25xA = M_{20}A_{4(y+1,25x)}S_{2(9-5x)} \quad (5)$$

Як і у випадку з сапфіриноутворенням, ми вважаємо, що перший етап ФР кордієритових тв. р. закінчується при 1360 К, а при наближенні до цієї температури існує область метастабільних ненасичених кордієритових тв. р., склад і структура яких прагнуть до стехіометричного кордієриту $M_2A_2S_5$ (гексагональний):

$$M_{20}A_{4(y+1,25x)}S_{2(9-5x)} \rightarrow 2M_2A_{2(y+0,25x)}S_{5(1-x)} + 8M_2S + 4xA \quad (6)$$

Такий висновок було зроблено на підставі розрахованого авторами значення ΔG для нижченаведеної реакції (7), яке перетворюється в нуль при 1360 К:

$$4MA + 20MS = 10M_2S + 2M_2A_2S_5 . \quad (7)$$

Реакція (7) є сумарною по відношенню до реакцій (1), (2), (5) і (6) при x = 0 і y = 1.

Вище 1360 К значення "y" стає більше 1 і в процесах сапфірино- і кордієритоутворення починається другий етап ФР, який здійснюється за спінодальним механізмом. Концентраційна область лабільних (абсолютно нестійких) складів сапфіринових і кордієритових тв. р., які розпадаються за спінодальним механізмом, обмежена сумарними значеннями параметрів нестехіометрії (y+0,25x) від 1 до 1,25. Лабільні тв. р. розпадаються на механічну суміш, представлену відповідними стехіометричними сполуками і метастабільними тв. р.:

$$M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)} \rightarrow (1-q)M_4A_4S_2 + qM_{4([1-(1-q]])/q}A_{4([(y+0,25x)-(1-q)])/q}S_{2([(1-x)-(1-q)])/q} \quad (8)$$

$$M_2A_{2(y+0,25x)}S_{5(1-x)} \rightarrow (1-q)M_2A_2S_5 + qM_{2([1-(1-q)])/q}A_{2([(y+0,25x)-(1-q)])/q}S_{5([(1-x)-(1-q)])/q} \quad (9)$$

В реакціях (8), (9) q = 4[(y+0,25x)–1] і визначає для цих реакцій відповідне утворення $M_4A_4S_2$ в комбінації з $M_4A_5S_2$ та утворення $M_2A_2S_5$ в комбінації з $M_2A_{2,5}S_5$, кількісне співвідношення між якими відповідає правилу важеля і визначається поточними значеннями (y+0,25x). Можливість метастабільного існування $M_4A_5S_2$ і $M_2A_{2,5}S_5$ забезпечується більш високою насиченістю їх алюмінієвих субграток (y = 1,25) і типом кристалічної гратки, яка відрізняється від такої у стехіометричних сполук, а саме: триклинної системи для $M_4A_5S_2$ і ромбічної системи для $M_2A_{2,5}S_5$. Слід було б чекати , що при температурах вище 1360 К і значеннях "y" від 1 до 1,25 при сапфіриноутворенні кінцеві продукти взаємодії будуть представлені механічною сумішшю $M_4A_4S_2$ (моноклинного) і $M_4A_5S_2$ (триклинного), а при кордієритоутворенні – механічною сумішшю $M_2A_2S_5$ (гексагонального) і $M_2A_{2,5}S_5$ (ромбічного) при певних (визначається поточним значенням (y+0,25x)) їх кількісних співвідношеннях. Однак, ситуація ускладнюється термодинамічною нестабільністю стехіометричних сапфірину і кордієриту, тобто на стадію спінодального ФР накладається можливість паралельного перебігу наступних реакцій диспропорціювання:

$$M_4A_4S_2 \rightarrow 4MA + 2S \quad (10)$$

$$M_2A_2S_5 \rightarrow 2MA + 5S \quad (11)$$

$$M_2A_2S_5 \rightarrow 0,5M_4A_4S_2 + 4S \quad (12)$$

Причому, реакція (10) термодинамічно вигідна до ~ 1490 К, а реакції (11) треба віддавати перевагу до ~1490 К, ніж (12), а від 1490 К і до 1659 К термодинамічно вигідна реакція (12). За рахунок можливості здійснення реакції (10), завершення етапу спінодального механізму ФР сапфіринових тв. р., можна прогнозувати лише до 1490 К, тому що стехіометрична шпінель (МА), яка утворюється в результаті реакції (10), може являти собою вихідну сполуку для сапфіриноутворення, тобто фактично забезпечує підвищення границі розчинності за рахунок зниження параметра нестехіометрії "y".

Кремнезем (S), який утворюється в реакції (10), також може приймати певну участь в подальшій взаємодії. Найбільш вірогідна його участь в донасиченні збідненої кремнієвої субгратки метастабільного насиченого сапфіринового тв. р. (див. (8), де у відповідній формулі коефіцієнти для наочності не спрощувались).

Тому на етапі спінодального ФР сапфіринових тв. р. можливе утворення метастабільного конгломерату гетерогенних, когерентних і пружноспряжених фаз: M_2S, $M_4A_4S_2$, $M_4A_5S_2$, МА і S. За аналізом етапу спінодального ФР кордієритових тв. р. слідує висновок, що до 1490 К можливе утворення метастабільного конгломерату фаз: M_2S, $M_2A_2S_5$, $M_2A_{2,5}S_5$, МА і S, а від 1490 до 1659 К: M_2S, $M_2A_2S_5$, $M_2A_{2,5}S_5$, S і сапфіринових тв. р. Останні можуть утворюватись і до 1490 К за рахунок участі МА, що виділилась як вихідний продукт диспропорціювання в реакції сапфіриноутворення (1). Вони повинні бути представлені механічною сумішшю $M_4A_4S_2$ і $M_4A_5S_2$, кількісне співвідношення між якими варіюється відповідно з поточним значенням параметра "y", змінюється при різних температурах (і, відповідно, значенням "q" у реакції (8)). Фактично температурний інтервал сапфіриноутворення розширюється аж до 1659 К за рахунок участі продуктів сапфіриноутворення за реакціями (11) і (12) в якості вихідних продуктів для реакцій (1), (2), (8).

Подальше зростання значення параметра нестехіометрії "y" більше 1,25 можна прогнозувати лише вище 1659 К в процесах сапфірино- і кордієритоутворення. Однак, цьому перешкоджає можливість утворення твердого розчину корунда в енстатиті, тобто зростає параметр нестехіометрії "x". Відповідно, значення сумарного показника (y+0,25x) зростає за рахунок росту "x" при постійному значенні y = 1,25. До 1733 К склад кордієритового тв. р. відповідає формулі $M_7A_9S_{15}$ (x = 1/7, y = 5/4, (y+0,25x) = 9/7 ~ 1,3), напевне, що його кристалічна гратка відноситься до гексагональної системи, що збігається з дослідженнями [4] ромбічно-гексагональної інверсії кордієриту при 1673-1733 К. Досягнення цього складу кордієритового тв. р. передує його інконгруентному плавленню при 1738 К. Для сапфіринових тв. р. в подібному випадку (x = 1/7, y = 5/4) досягається склад $M_7A_9S_3$ і варто чекати можливості структурної інверсії кристалічної гратки від триклинної системи ($M_4A_5S_2$) до моноклинної ($M_7A_9S_3$). Плавлення сапфірину настає при 1755 К, тобто вище температури плавлення перенасиченого кордієритового тв. р., що припускає можливість досягнення ще більш насиченого складу сапфіринового тв. р., ніж $M_7A_9S_3$ (скоріш за все через припустимість більш суттєвих викривлень кристалічної гратки при триклинно-моноклинній інверсії без втрати структурної стійкості).

З точки зору авторів розглянуті особливості процесів сапфірино- і кордієритоутворення, є перспективними в технологічному аспекті. Для забезпечення зміцнюючого ефекту, підвищення температури деформації під навантаженням і термостійкості керамічних матеріалів корундо-муліто-кордієритового фазового складу доцільно використовувати формування в матеріалі при спінодальному ФР високодисперсної, гетерогенної, когерентної системи пружно взаємоузгоджених кристалічних граток різноманітних фаз, які не мають єдиної просторової орієнтації. Залучення такого ефекту ендотаксій для зміцнення спеціальних сплавів відмічено в [5]. При реалізації такого ефекту в керамічних матеріалах важлива можливість направленого регулювання їх фазового складу за рахунок одержаних відомостей щодо температурних інтервалів і специфіки процесів сапфірино- і кордієритоутворення. На стадії лабораторних досліджень було виділено чотири найбільш перспективних варіанти технологічних заходів, реалізація яких забезпечує в матеріалах, які синтезуються, формування підвищених або нетрадиційних комбінацій властивостей:

1). Відсутність в кінцевому складі сапфіринових тв. р. (небажаність визначена високим значенням температурного коефіцієнта розширення) забезпечували режимом термообробки, а склад кордієритового тв. р. – близьким $M_7A_9S_{15}$ (примусово здійснювали ромбічно-гексагональну інверсію кристалічної гратки). Синтезовані матеріали відрізнялись низькою відкритою поруватістю (3-6 %), удавана щільність складала 2,46-2,66 г/см^3, границя міцності при стисканні (298 К) – до 150 МПа. Фазовий склад за даними рентгенофазового аналізу представлено тільки сполуками, які планувались, – корундом, мулітом і кордієритом.

2). Спеціальним режимом охолодження запобігали наявності кремнезему у фазовому складі (небажаність визначена об'ємними перетвореннями при складному його поліморфізмі) і зберігали певну кількість реліктової (від спінодального ефекту ФР) шпінелі. Шпінель у синтезованому матеріалі представлена дендритовими зростками кристалів, тонкі вітки яких розвинені в різних напрямках, інколи оконтурюють кордієритові агрегати

гексагональної конфігурації розміром до 150 мкм. Такі морфологічні особливості визначались ступінчастим характером спінодального механізму ФР, ускладненого диспропорціюванням стехіометричних сапфірина і кордієрита, що сприяло підвищенню властивостей синтезованих матеріалів, в першу чергу, високотемпературної міцності. Ефект підвищення границі міцності при 4 точковому згині зразків матеріалів в інтервалі 1273-1423 К складав 10-12 %, різької деградації міцності не відзначалось, при 1673 К значення границі міцності при згині складало не менше 20 МПа. Термічний коефіцієнт лінійного розширення синтезованих матеріалів складає $3{,}0\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ (298-1073 К), термостійкість зразків висока (7-9 % втрат міцності після 10 циклів нагрів – охолодження (1573 К – повітря)).

3) Для переведення продуктів спінодального ФР в кордієритовий тв. р. зі складом, близьким до стехіометричного кордієриту, передбачалась ізотермічна витримка при охолодженні. Петрографічні дослідження порошкових проб матеріалу в імерсіях фіксували значну кількість полісинтетичних двійникових кристалів кордієриту. Низькоенергетичні границі двійникового типу виникали в результаті когерентності кристалічних граток $M_2A_2S_5$ і $M_2A_{2,5}S_5$ при спінодальному механізмі ФР. Наявність відмін в типах двійників (за типом зростання частіше фіксувались потрійні зростки, за типом проростання – секторіальні двійники) обумовлено реалізацією ефекту ендотаксії. На думку авторів, умови для епітаксії – чіткої просторової орієнтації кристалічних решіток фаз, що утворюються, – не досягаються при спінодальному механізмі ФР через високу швидкість його здійснення. Компенсація невідповідностей в орієнтировці кристалічних ґраток, які спрягаються, реалізується пружним способом, що призводить до утворення поряд з двійниковою границею і стінки дислокацій, яка розгортає кристали при рекристалізації.

За вказаним варіантом технологічних заходів синтезували практично монофазні кордієритові матеріали з низьким значенням термічного коефіцієнта лінійного розширення до $1{,}8\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ (298-1073 К), що обмежувало температуру їх експлуатаційної придатності (до 1573 К), але забезпечувало їхню високу термостійкість (більше 50 термоциклів 1573 К – вода).

4) Варіювали кількість заздалегідь синтезованих сполук для вихідних композицій і координували послідовність процесів фазоутворення і кількісне співвідношення цільових фаз. Контроль ступеня розвитку твердофазових реакцій забезпечував і певний рівень об'ємних змін в перерізі їх перебігу, за рахунок чого регулювали структурновідчутні характеристики синтезованих матеріалів. Одержано ряд матеріалів із специфічним комплексом властивостей, зокрема з розвинутою мікропоруватістю, яка забезпечує в кордієритовому матеріалі одночасно високі удавану щільність і відкриту поруватість (2,15 г/см^3 і 45 % відповідно). Подібні матеріали можуть стати в нагоді при одержанні носіїв каталізаторів з сотовою структурою.

Представлені варіанти технологічних заходів не вичерпують всіх можливостей реалізації специфіки спінодального механізму ФР сапфіринових і кордієритових тв. р. при синтезі нових керамічних матеріалів в системі $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$, але дозволяють технологам включити їх в арсенал існуючих способів регулювання властивостей і активно використовувати при вирішенні актуальних матеріалознавчих проблем.

[1] С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева. О механизмах твердофазных обратимых химических реакций в системе $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ // *Огнеупоры и техническая керамика*, **8**, сс. 29-34 (1998).

[2] С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева. Сопряженные процессы в системе $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава // *Огнеупоры и техническая керамика*, **4**, сс. 6-13 (1999).

[3] С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева. Термодинамические процессы фазообразования в системе $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ и твердые растворы сапфирина и кордиерита // *Сб. научных трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А.С.Бережного»*, **99**, сс. 72-79 (1999).

[4] Н.А. Торопов, Р.-С.М. Жукаускас, Ф.К. Алейников. Структурные превращения синтетического кордиерита // *Неорганические материалы*, **11**(2), сс. 357-362 (1966).

[5] Л.А. Палатник. *Научные основы технологии сплавов и пленочных материалов*, ХПИ, Харьков (1987).

S.M. Logvinkov, G.D. Semchenko, D.A. Kobyzeva, L.P. Gurenko

Perspectives of Technological Use Spinodal Phase Disintegration Sapphirine and Cordierite Solid Solutions

National Technical University "Kharkiv Polytechnikal Institute"
21, Frunze Str., Kharkiv, 61002, Ukraine
E-mail: Kobyz@kpi/Kharkov.ua; Sgd@kpi.Kharkov.ua

Is updated reference temperatures of processes phase formation in M-A-S system and updated point of view on a sequence and specifity of their course. The most perspective variants of technological measures are chosen, which realization ensures in materials, which are synthesized, shaping of the raised or non-tradicional combinations of properties.