

Influence of impurities and ionic substitutions on the stability of SiO₂ and aluminosilicate polymorphs at one atmosphere pressure

Doctoral Thesis

Author(s):

Wennemer, Mechthild

Publication date:

1983

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000320060>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH Nr. 7353

INFLUENCE OF IMPURITIES AND IONIC SUBSTITUTIONS ON THE
STABILITY OF SiO_2 - AND ALUMOSILICATE POLYMORPHS AT
ONE ATMOSPHERE PRESSURE

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Mechthild Wennemer

born February 1, 1953

citizen of the FRG

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A.B. Thompson, referee

Prof. Dr. G. Bayer, co-referee

1983

Alan B. Thompson

ABSTRACT

This thesis reports the results of experimental studies made at one atmosphere pressure on the effect of specific chemical impurities on transformations among some SiO_2 polymorphs (quartz, tridymite and cristobalite) and on the decomposition of Al_2SiO_5 polymorphs (andalusite, kyanite and sillimanite) to mullite and SiO_2 . The studies were conducted with both geological and industrial application in mind.

The change in physical properties, for example caused by the recrystallization of quartz-glass or polymorphic transformations in refractories is generally due to the incorporation of impurities into the SiO_2 structures. Therefore the influence of various cations, as well as their combinations with both Al^{3+} and B^{3+} on the crystallization behaviour of amorphous silica, was investigated in solid state reactions from above 600°C . From the results it is concluded that the cation radius of the impurity limits the possible formation of SiO_2 -polymorphs to those, whose structural voids are larger (e.g. quartz does not crystallize in the presence of K^+). The efficiency of a cation as a mineralizer is shown to increase both with decrease in ionic field strength (alkaline-earth-cations \rightarrow alkali-cations) and temperature of the respective oxide/ SiO_2 eutectic (e.g. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$). Fixing of the alkali-cations near Al-substituted tetrahedra is assumed to be responsible for their reduced mineralizing influence in the co-doped samples. Tridymite formation in Ca/Al and Nb/Al doped silica may be explained by distortion of the

tetrahedra arrangement caused by the different dimensions of AlO_4^- and SiO_4^- -tetrahedra.

Tridymite exhibits several polymorphic transformations, the number and temperatures of which are greatly dependent on presence of impurities and time and temperature during the formation. Differential-Scanning-Calorimeter (DSC-) and Differential-Thermo-Analyses (DTA)-measurements in the temperature range 840K - 140K were performed on tridymites synthesized under various conditions and from different starting compositions, as well as on two natural samples. The thermal effects observed in the present work are in good agreement with the x-ray and optical data in the literature. A detailed discussion of the structural rearrangements necessary to relate the polymorphs through the transitions is given in terms of ring and layer sequences. The correlation of increasing disorder in the tridymite samples due to structural intergrowth with cristobalite layer units, and the continuous change in transition behaviour is discussed. The 333 K transition reported from x-ray investigations by other workers, is confirmed by the thermal measurements presented here. Below this, no further transitions could be detected down to 140 K by DTA-measurements. By incorporating all of the available data, phase diagrams for tridymite are established. These take into account the metastable co-existence of several low temperature forms (MC, MX-1, PO).

The three polymorphs of Al_2SiO_5 decompose to mullite and SiO_2 at elevated temperatures. As the naturally rare mullite is an important

industrial raw material, the shift of this decomposition to lower temperatures is of interest for manufacture of refractories. TTT- (time-temperature-transformation)-diagrams for the three pure Al_2SiO_5 modifications as well as with additions of MnO_2 , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 , each in amounts of 1wt% and 5wt% were established at atmospheric pressure. A lowering of the temperature for the start of decomposition is observed for all impurities (except for Cr_2O_3 in kyanite and for MnO_2 in andalusite) and is pronounced (about 300°C) for MnO_2 -doped kyanite. The results are discussed in terms of the calculated (metastable) equilibrium temperatures T_c for the decomposition reaction. A close approach to T_c is observed for the TTT-curve of andalusite and can be assumed for sillimanite, while for kyanite even after 6 months, the discrepancy is large. The influence of the impurities is discussed on the basis of different solubilities of the cations in the phases involved. A comparison of the temperature of the 1 atm polymorphic transformation of andalusite to sillimanite with T_c calculated for the andalusite decomposition implies, that sillimanite should occur as an intermediate phase in several of the annealing experiments. Even after 6 months no sillimanite formation could be verified. Hence, at least at 1 atm equilibrium can not be reached within this time.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss bestimmter chemischer Verunreinigungen auf die Umwandlungen zwischen den SiO_2 -Modifikationen (Quarz, Tridymit und Cristobalit), sowie die Zersetzung der Al_2SiO_5 -Modifikationen (Andalusit, Disthen und Sillimanit) in Mullit und SiO_2 bei 1 atm, experimentell untersucht. Die Untersuchungen wurden sowohl in Hinblick auf industrielle als auch geologische Anwendungen durchgefuehrt.

Aenderungen der physikalischen Eigenschaften zum Beispiel von Quarzglas durch Rekrystallisation, werden haeufig durch Verunreinigungen in den SiO_2 -Strukturen verursacht. Durch Festkoerperreaktionen bei Temperaturen oberhalb 600°C wurde daher der Einfluss sowohl von verschiedenen Kationensorten als auch von deren Kombinationen mit Al^{3+} und B^{3+} auf Bildung und Stabilitaet der SiO_2 -Modifikationen untersucht. Die Resultate erlauben folgende Schlussfolgerung: In Gegenwart von Verunreinigungen koennen nur die SiO_2 -Modifikationen kristallisieren, deren strukturelle Hohlräume groesser sind als die anwesenden Kationen (z.B. keine Bildung von Quarz in Gegenwart von K^+). Die Wirksamkeit der Kationen als Mineralisatoren, steigt mit abnehmender Feldstaerke (Erdalkalikationen \rightarrow Alkalikationen) und sinkender Temperatur des entsprechenden Oxid/ SiO_2 -Eutektikums ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$). Ihre Effizienz wird durch die Gegenwart von Al^{3+} reduziert, was durch eine Fixierung der Kationen in der Naehel Al-substituierter Tetraeder erkluert wird. Die Tridymitbildung in Ca/Al und Nb/Al dotiertem Silikagel wird

zurueckgefuehrt auf die Verzerrung des Tetraeder-Geruestes, infolge unterschiedlicher Dimensionen der AlO_4 - und SiO_4 -Tetraeder.

Das beim Tridymit beobachtete breite Umwandlungsspektrum ist bedingt durch Unterschiede in der strukturellen Ordnung als Folge unterschiedlicher Bildungsbedingungen. Im Temperaturbereich zwischen 840K und 140K wurden sowohl an synthetischen als auch an zwei natuerlichen Proben Differential-Scanning-Calorimeter (DSC)- und Differential-Thermoanalyse (DTA)- Messungen durchgefuehrt. Die beobachteten thermischen Effekte stimmen gut ueberein mit den in der Literatur beschriebenen roentgenographisch und optisch bestimmten Umwandlungen. Die strukturellen Veraenderungen bei den Transformationen werden an Hand von Tetraeder-Ringen und Schichtabfolgen besprochen. Der Zusammenhang zwischen zunehmender Unordnung in der Stapelfolge der aus 6er-Ringen von Tetraedern aufgebauten Schichten einerseits und der dadurch verursachten kontinuierlichen Verschiebung der Umwandlungstemperatur und Intensitaet der thermischen Effekte andererseits, wird diskutiert. Die roentgenographisch beobachtete Umwandlung bei 333 K wurde durch die thermischen Untersuchungen bestaetigt. Darunter, bis 140K, konnten keine Anzeichen fuer weitere Umwandlungen gefunden werden. Abschliessend wurden, auf der Grundlage aller verfuegbaren Daten, Phasendiagramme fuer Tridymit aufgestellt, die die metastabile Existenz mehrerer Tieftemperaturformen (MC, MX-1, PO) beruecksichtigen.

Bei hohen Temperaturen wandeln sich die drei Al_2SiO_5 -Modifikationen in Mullit und SiO_2 um. Mullit ist ein begehrter Rohstoff, daher ist die Moeglichkeit, die Zersetzungstemperatur der Al_2SiO_5 -Modifikationen zu senken von Interesse. Time-Temperature-Transformation (TTT)-Diagramme wurden sowohl fuer die reinen, als auch fuer die mit MnO_2 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 -dotierten Modifikationen aufgestellt. Fuer alle Dotierungen (ausser fuer Cr_2O_3 in Disthen und fuer MnO_2 in Andalusit) konnte eine Temperaturerniedrigung fuer den Beginn der Zersetzung festgestellt werden, maximal um 300°C (MnO_2 -dotierter Disthen). Die Resultate der kinetischen Untersuchungen werden durch Vergleich mit den berechneten Gleichgewichtstemperaturen T_c diskutiert. Waehrend fuer Andalusit eine gute Annaeherung der TTT-Kurve an T_c beobachtet wird, und dies auch fuer Sillimanit angenommen werden kann, weicht sie fuer Disthen auch nach 6 Monaten noch erheblich von T_c ab. Der Einfluss der Verunreinigungen auf die TTT-Kurven wird durch unterschiedliche Loeslichkeit der Kationen in den auftretenden Phasen erklart. Ein Vergleich der Temperatur fuer die polymorphe Andalusit / Sillimanit Umwandlung bei 1 atm mit der berechneten Gleichgewichtstemperatur fuer die Andalusit-Zersetzung laesst erwarten, dass in einigen Temperversuchen Sillimanit als Zwischenphase auftreten sollte. Jedoch konnte auch in den Langzeitversuchen von 6 Monaten kein Sillimanit nachgewiesen werden. Demzufolge, sind zumindest bei 1 atm mehr als 6 Monate zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich.