

Diss. ETH Nr. 7353

INFLUENCE OF IMPURITIES AND IONIC SUBSTITUTIONS ON THE  
STABILITY OF  $\text{SiO}_2$ - 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  $\text{SiO}_2$  polymorphs (quartz, tridymite and cristobalite) and on the decomposition of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs (andalusite, kyanite and sillimanite) to mullite and  $\text{SiO}_2$ . 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  $\text{SiO}_2$  structures. Therefore the influence of various cations, as well as their combinations with both  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{B}^{3+}$  on the crystallization behaviour of amorphous silica, was investigated in solid state reactions from above  $600^\circ\text{C}$ . From the results it is concluded that the cation radius of the impurity limits the possible formation of  $\text{SiO}_2$ -polymorphs to those, whose structural voids are larger (e.g. quartz does not crystallize in the presence of  $\text{K}^+$ ). 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/ $\text{SiO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  modifications as well as with additions of  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in kyanite and for  $\text{MnO}_2$  in andalusite) and is pronounced (about  $300^\circ\text{C}$ ) for  $\text{MnO}_2$ -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  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen (Quarz, Tridymit und Cristobalit), sowie die Zersetzung der  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Modifikationen (Andalusit, Disthen und Sillimanit) in Mullit und  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$ -Strukturen verursacht. Durch Festkoerperreaktionen bei Temperaturen oberhalb  $600^\circ\text{C}$  wurde daher der Einfluss sowohl von verschiedenen Kationensorten als auch von deren Kombinationen mit  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{B}^{3+}$  auf Bildung und Stabilitaet der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen untersucht. Die Resultate erlauben folgende Schlussfolgerung: In Gegenwart von Verunreinigungen koennen nur die  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen kristallisieren, deren strukturelle Hohlräume groesser sind als die anwesenden Kationen (z.B. keine Bildung von Quarz in Gegenwart von  $\text{K}^+$ ). Die Wirksamkeit der Kationen als Mineralisatoren, steigt mit abnehmender Feldstaerke (Erdalkalikationen  $\rightarrow$  Alkalikationen) und sinkender Temperatur des entsprechenden Oxid/ $\text{SiO}_2$ -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  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -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  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Modifikationen in Mullit und  $\text{SiO}_2$  um. Mullit ist ein begehrter Rohstoff, daher ist die Möglichkeit, die Zersetzungstemperatur der  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Modifikationen zu senken von Interesse. Time-Temperature-Transformation (TTT)-Diagramme wurden sowohl fuer die reinen, als auch fuer die mit  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -dotierten Modifikationen aufgestellt. Fuer alle Dotierungen (ausser fuer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Disthen und fuer  $\text{MnO}_2$  in Andalusit) konnte eine Temperaturerniedrigung fuer den Beginn der Zersetzung festgestellt werden, maximal um  $300^\circ\text{C}$  ( $\text{MnO}_2$ -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.