

# É R T E K E Z É S E K

## A MULLIT-SZERKEZET ELMÉLETI ÉS GYAKORLATI ÉRTELMEZÉSÉRŐL

Sztrókey Kálmán Imre.

(I táblával.)

### I.

A mullit kristályszerkezete hosszú idő óta foglalkoztatja a kutatókat. A kérdésnek igen bő irodalma van, azonban a helyes megoldás tekintetében még ma is bizonytalanságok tapasztalhatók.

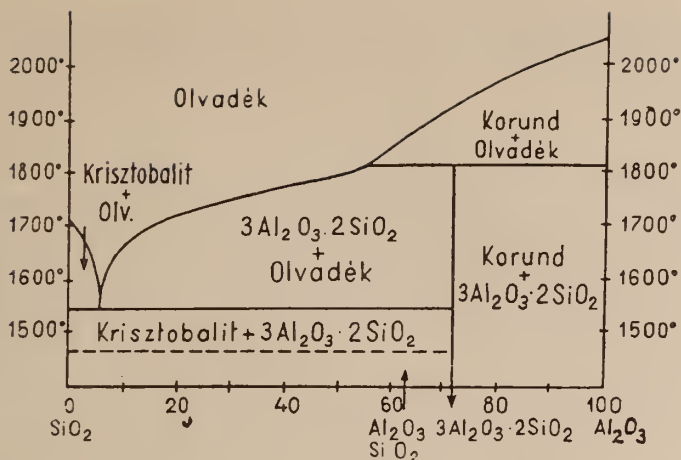
Valójában a probléma még a múlt század második felében merült fel, amikor először kezdtek kerámiai termékeket polarizációs mikroszkóppal vizsgálni. Megfigyelték azt, hogy bizonyos hőfokon kiégetett Al-szilikátos közetkeverékekben finomkristályos képlet jelenik meg, mely apró-tűs halmazokban, avagy szövedék formájában mutatkozik és amelynek megjelenése s fejlettségi foka egyenes összefüggésben van a kerámiai termék minőségével. A kristály alaki és fénytani sajátosságai alapján a rombos-rendszerbe tartozik, vegyi összetételére nézve pedig tiszta alumíniumszilikátból áll. Egész viselkedésében igen hasonlít a természetes szillimanitához, s ezért jó ideig a kutatók szillimanitnak is tartották, azzal a megjegyzéssel, hogy törésmutatója következetesen mindig kisebb a szillimaniténál, ugyanígy a sűrűségértékben is kifejezett csökkenés mutatkozik. Hasonlóképpen a vegyelemzések is megegyeztek abban, hogy az  $Al_2O_3$ -tartalom némileg ingadozó, de mindig több, az  $SiO_2$ -mennyisége pedig kevesebb mint a természetes szillimanitban:

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	D	$Al_2O_3\%$	$SiO_2\%$
szillimanit . . .	1,657	1,658	1,667	3,24	62,9	37,1
kerám. szilikát	1,638	1,642	1,654	3,15	71,8	28,2

A kutatók megfigyelése megegyezett abban is, hogy a tűzálló készítmények eme kristályos szövedéke mindig egy kisebb (1,53) fénytörésű, üvegszerűen amorfi anyagba ágyazódik, melynek összetételében viszont az  $SiO_2$ -tartalom van túlsúlyban.

Fontos lépést jelentett az, hogy 1922-ben ugyanezt a kristályos Al-szilikátot természetes formában is megtalálták. A nyugat-skóciai Mull-szigetén a harmadkori dolerites kőzetek agyagzárványai szegélyén anortit, hipersztén és korund társaságában egy finom-tűs, rombos optikájú ásvány is jelentkezett, melyet kezdetben szintén szillimanitnak tartottak. A gondosabb vizsgálat azonban itt is kiderítette, hogy a fénytörésmutatók mindhárom irányban szintúgy kisebbek és a vegyi összetételben megint közel 70% az  $Al_2O_3$ -tartalom s így a formulája sokkal inkább a  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ -nek felel meg, mintsem a szillimanit  $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1$  arányának.

Ennek a megismerésnek idejére esik a „tiszta“ Al-szilikát rendszerek kísérleti kivizsgálása. E téren különösen N. L. Bowen és J. W. Grieg (2.) munkáját kell kiemelniünk. Az  $Al_2O_3$  és  $SiO_2$  kétkomponensű rendszer fázisegyensúly-viszonyairól nyert eredményeiket az alábbi diagramm foglalja össze:



I. ábra. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ -rendszer diagramja.

\*A vizsgálathoz kiindulásul természetes szillimanitot vagy tiszta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{SiO}_2$  különböző arányú keverékét használták. A diagrammból jól kiolvasható, hogy a rendszerben tulajdonképpen egy állandóbb kristályos képlet van: a  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  összetétellel jelzett fázis, mely minden olvadékból  $1545^\circ$  és  $1810^\circ$  között előáll;  $1810^\circ$  felett inkongruenszen szétesik kristályos korundra és szilikátolvadéokra. Folyékony fázisa a rendszernek lényegében szintén csak egy van: az  $\text{SiO}_2$ -ben igen gazdag szilikátüveg. Amikor a próbához növekvő mennyiségű timföldet adunk, meg lehet figyelni ennek az izotróp üvegnek a kevesbedését és mellette, illetőleg vele egyensúlyban a  $3:2 = \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  arányú kristályfázis gyarapodását; továbbá azt, hogy a korund keletkezése viszont e kristályfázis apadását vonja maga után. Lényeges az, hogy a szillimanit molekulának megfelelő kristály sohasem jön létre, bármily arányú összetételből indulunk is ki. E helyett mindig  $3:2$  arányú kristályfázis alakul ki, vegyesen az amorf szilikátüveggel, mely utóbbi mintegy egyensúlytartó, beágyazó anyag szerepel.

Mikor nyilvánvalóvá vált, hogy itt egy sajátos Al-szilikát-forma stabilis jellegével kell számolni, *Bowen* és *Grieg* a Mull-szigeti előfordulás anyagát újból alaposan átvizsgálta. Az eredmény az volt, hogy a természetes szilikát a fenti rendszer kristályfázisával azonos. Így nyerte most már ez a fázis a természetes lelőhely után a mullit nevet és így került mind elméleti, mind gyakorlati téren az érdeklődés középpontjába.

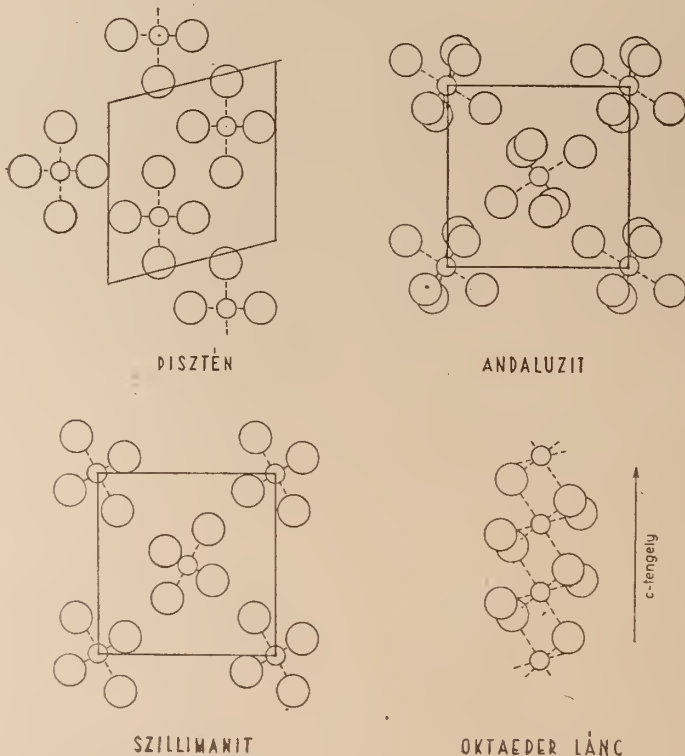
Előszörban a mullit rácsrendje és a szillimanittal való rokonságának tisztázása foglalkoztatta a kutatókat. Hosszú időn keresztül a nehézséget az okozta, hogy a röntgenvizsgálatok során sem a porfelvételek, sem a forgó-kristályos, sem pedig a *Laue*-diagrammok nem árultak el jól értelmezhető különbséget. A bizonytalanságokból eredőleg külön elnevezések, sőt sajátos elméletek születtek. Végül is, több kutatóval egybehangzóan *H. Mark* és *P. Rosbaud* (3.) megcáfolhatatlanul kifejtette azt, hogy mindkét szilikátnak, t. i. a mullitnak és szillimanitnak, azonos térrácsa lehet csak, mivel a két rácsrendben messzemenően megegyező sajátosságok jelentkeznek.

Mindezzel azonban a kérdés korántsem nvert megoldást azért, mert nem tisztázódott sem a mullitban lévő  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -többség elhelyezkedése, s empedig az, hogy adott körülmények között inért éppen a mullitszerkezet alakul ki és nem az ismert természetes Al-szilikátok bármelyike. Szerencsés kézzel és korszerű szemlélettel nyult ekkor a kérdéshez *W. H. Taylor* (5., 6.) Szerkezeti vizsgálatainak egyik eredménye szintén az volt, hogy a mullitszerkezet feltűnően megegyezik a szillimanitéval. A különbséget, illetőleg a sztöchiometriai eltérés okát pedig a Si-iónok egy részének

Al-mal való helyettesítésében jelölte meg. Az alap gondolat fontossága és gyakorlati jelentősége miatt röviden át kell tekintenünk a természetes Al-szilikátok rácsszerkezetének egy-két sajátosságát.

## II.

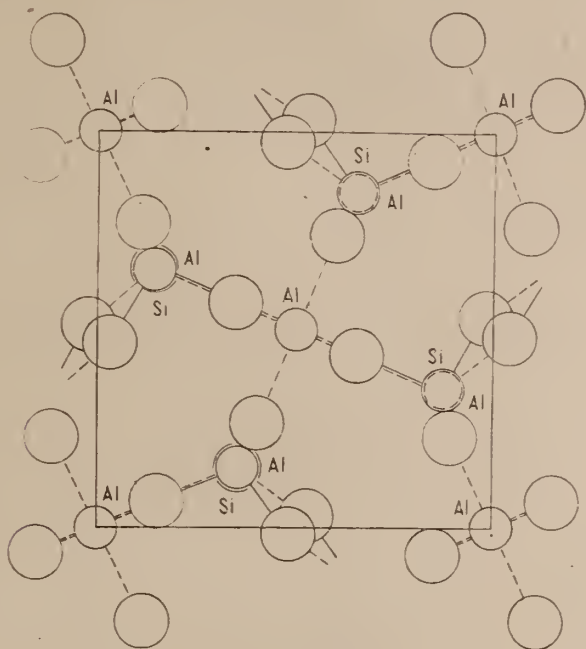
Mint ismeretes, három természetes alumíniumszilikát-módosulatról van tudomásunk. Mindhárom sajátos feltételek közt keletkezik s uralkodólag a metamorfi-közetek elegyrészeként jelenik meg. Kristálykémiailag a három (andaluzit—szillimanit—disztén) módosulat közül közönséges viszonyok közt csak egy lehet stabilis. Azonban a másik kettőnek átalakulási sebessége rendkívül csekély, ezért ezek is, mint „befagyott módosulatok“, állandóknak tekinthetők. A három rácsszerkezetet egymással összehasonlítva kiderül, hogy a szoros rokonságon belül a különbségek csakis az Al-iónok egyrészének koordinációs viszonyaiban jelentkeznek. A három  $Al_2SiO_5$ -szerkezet mindegyikének elemi cellájában 4 mol-nyi ion van és az Al-iónok felé hatos koordinációval hat oxigén veszi körül kissé deformált oktaéder alakjában. Ezek a szerkezeti oktaéderek élleikkel kapcsolódva, mindig a c-tengellyel párhuzamosan, lánc-szerűen sorakoznak s a szerkezet alapvázát alkotják. (2. ábra.)



2. ábra. Az alumíniumszilikát módosulatok oktaédes váz-építménye c-tengelyre merőleges vetületben. Jobb alsó rajz az  $AlO_6$ -lánc oldalnézetét tünteti fel. (Taylor után.)

A disztén rácsában az Al-iónok másik részlegét ugyancsak hatos oxigénszomszédság veszi körül. Az andaluzitban ez az Al-csoport a rendkívül ritka 5-ös oxigén-koordinációval illeszkedik és szerkezete határozott átmenetet jelez az előbbi disztén és a harmadik változat, a szillimanit között (6.). A szillimanit alapvázát szintén 6-os környezetű  $AlO_6$ -láncok alkotják, de itt a közbülső térben kötő-, ill. szilárdító-csoportokként

tetraédereken koordinált  $\text{AlO}_4$  és  $\text{SiO}_4$ -képletek szabályszerűen váltakozva, ugyan-csak láncformában sorakoznak. (3. ábra.) Éppen ezért újabban az első két szerkeze-tet a nezo-szilikátok csoportjába sorolták, míg a szillimanit az ino-szilikátok egyik típusát képviseli. (15.)



### SZILLIMANIT

3. ábra. A teljes szillimanit-szerkezet vetületi ábrázolásban

Kétségtelen, hogy a három rácsmodifikáció közül a legszabályszerűbb rendezettséget s egyben legszilárdabb kötésformát a szillimanit-szerkezet nyújtja. Ez egy-úttal stabilitásának kérdését is megvilágítja s rámutat arra, hogy miért kell termi-kus hatásra a szillimanit-szerkezetnek legkésőbb felbomlania. U. i. e módosulatok hevítés alkalmával a következőképpen viselkednek (10, 13.):

disztén  $1350^\circ$ -on

andaluzit  $1390^\circ$ -on

szillimanit  $1580^\circ$ -on alakul át. Lényeges azonban, hogy a feltüntetett hőhatároknál nem egyszerű elfolyósodás jön létre, hanem mindhárom anyag pon-tosan ugyanúgy viselkedik, mint ahogy azt a fentebb ismertetett kétkomponensű rendszer szabályszerűségei előírják. Vagyis valamennyi szerkezet szétesik szilli-manit-szerű mullitra és szilikátüvegre. Tehát lényegében sajátos jellegű átépítődés-ről van szó, ahol a kovasavtartalom csak részben mobilizálódik s így az adott rács-rendi feltételek követelik meg, hogy az újabb Al-szilikát kialakulásakor olyan szerke-zet jöjjön létre, mely a természetes kristály legstabilisabb formájához áll közel.

### III.

Visszatérve mármost arra a kérdésre, hogy *Taylor* miként látta megold-hatónak az átalakulást a jól definiált szillimanit-szerkezetből a mullitba: az Al-iónok behelyettesítésénél a szerkezetten szigorú elméleti követelményeihez igazodott, vagyis ahhoz, hogy minden geometriailag meghatározott rácsponthoz egy bizonyos



atom, ill. ión töltson be. Magyaráztaképpen a földpátok akkor már jólismert példájához fordult, ahol a tetraéderes állványzatban a Si-íonok egy részét Al-íon helyettesíti. Ez a megoldás elfogadhatónak látszik, azonban a felmerülő további kérdéseknek csak egy részére tud feleletet adni. Azt jól tudjuk u. i., hogy az  $Al^{+3}$ -íonnak majdnem ugyanakkora a térigénye (íonrádiusza) és közel azonos a koordinációs készsége mint a  $Si^{+4}$ -nak, sőt az íonrefrakciója is alig tér el a Si-étől. Tehát meg tudjuk magyarázni, hogy miért nem okoz az Al-nak részleges behelyettesítése jól észlelhető különbséget a röntgenogramokon. Másszóval az a csekély torzulás, mely a behelyettesítéskor a tetraéderalakon előáll, kevés ahhoz, hogy a diagrammot jól kivehetőleg módosítsa és ez az oka annak, hogy csak egy-két gondosabb és tapasztalt kutatónak sikerült az összehasonlító felvételeken némi bizonytalan eltérést tapasztalnia (12. 14.).

De magyarázni tudjuk azt is, hogy miért lehet az optikai állandók segítségével egyszerűbben és sokkal biztosabban célhoz jutni: mert a mullitba belépett  $AlO_4$ -csoportok kisebb elektromos töltést képviselnek s ez a fénytörésben általános csökkenést idéz elő. Vagyis az optikai állandók sokkal érzékenyebben reagálnak a behelyettesítésre mint a röntgenogramok. Minthogy a molrefrakció egyenes összefüggésben van az anyag sűrűségével, hasonló okból a sűrűségérték-csökkenés (lásd előbb 229. old.) is mindenkor biztosabb kifejezője a mullitszerkezetnek, mint a röntgen-elemzés.

Mindezek után azonban a feladatnak az a része, hogy a két azonos kristályszerkezet kémiai összetételét megfelelő módon összehangoljuk, a földpát példájára való utalással nem nyerhet kielégítő megoldást. Elsősorban azért, mert a szerkezetben másodrendű kation nem szerepel, tehát itt nem lehet a behelyettesítést diadock elem párral semlegesíteni. Másszóval a Si-nak Al-mal való szubsztitúciója töltéscsökkenést jelent s így a rács elektrosztatikailag csak akkor lesz semleges, ha megfelelő számú negatív töltés a rácsból kilép. Erre nézve a következő egyszerű rácsszerkezeti elgondolás nyújt felvilágosítást (5.). Vegyünk a 4 mólos szillimanit-cella helyett ennek négyyszeresét, akkor ez az együttes 32 Al-, 16 Si- és 80 O-íont foglal magában. Amikor a mullitösszetételnek megfelelően minden cella 4 Si-íonjából egyet Al helyettesít, az összegformula ekként módosul: 36 Al, 12 Si és 80 O. Azonban a rács így nem neutrális, mert:  $108 + 48 < 160 (= 156)$ , tehát négyvel több a negatív töltés vagyis két O-íon feleslegessé válik, ami cellánként egy fél oxigéníon felesleget jelent. Bizonyosan innen ered az a szokatlan formula, mellyel egyes későbbi szerzők (15.) a szerkezetet érzékeltetik:  $Al_4[Al_4(AlSi_3)O_{19} \cdot \frac{1}{2} O, OH]$ . Ez úgy áll elő, hogy a négy Al  $[SiO_3]$ -molekulát tartalmazó szillimanit-cella helyett az egy mólos (megnégyyszerezett) és behelyettesített egységet veszik s így a 39 vegyértéket képviselő kationok mellé  $19 \frac{1}{2}$  oxigént rendelnek, sőt a szilikátokban gyakori OH-t is felveszik, mint az egy főlös vegyérték lekötésére alkalmas elméleti lehetőséget. Ha azonban ezt a szokatlan formulázást el akarjuk kerülni, úgy — tisztára elméleti elgondolás alapján — meg lehet kettőzni a cellát s így a következő képlethez juthatunk:  $Al_8[Al_8(Al_2Si_6)O_{39}]$ .

Mindezzel azonban a kérdés megoldásának csak a megközelítéséről lehet szó s korántsem annak megnyugtató lezárásáról. Ha ugyanis a szillimanit-szerkezetet tökéletesnek fogadjuk el, a mullitban bizonyos tökéletlenségek mutatkoznak. A problémára W. Eitel (12.) hívta fel először a figyelmet. Ha az ő érvelését kiegészítjük és azt saját vizsgálataink során szerzett tapasztalatokkal összekapcsoljuk, úgy a fenti megoldás reálisabb értékű módosítására van szükség.

Mindenekelőtt figyelemre méltó az, hogy az Al-többlet behelyezkedése önálló interferenciákat nem tud előidézni. E helyett az tapasztalható, hogy a forgó-kristályfelvételeken a szillimanit-diagramm köztes rétegei nem mutatkoznak kellő határozottsággal, viszont sohasem hiányzanak teljesen. Bár mindkét diagramm jól indexelhető s így az említett, állandó bizonytalanság csakis szórt (diffúz) sugárzásból eredhet, ami a mullit szubsztitúciós rács hibáira, szabálytalanságaira enged következtetni.

Mindez azt bizonyítja, hogy a behelyettesítésnek szabálytalan eloszlásban kell történnie, mert ha rendezett (kötött) szubsztitúció menne végbe, akkor nemcsak bizonyos új interferenciák jelentkeznének, hanem ez megmutatkoznék a rács szabályszerű megnagyobbodásában is. Másszóval a mullitnak következetesen a szillimanitrács ú. n. „felsőbb szerkezete“-ként (Überstruktur) kellene megjelennie, ami a rácsállandók megnövekedésében vagy megszorozódásában jutna kifejezésre. E helyett megállapított nyert, hogy a mullitnál semmiesetre sem kell nagyobb cellát felvenni, sőt a kiértékelt rácsállandók közt nagyfokú — a hibahatárokon belüli — egyezést találunk: szillimanit  $a_0 = 7.43, b_0 = 7.58, c_0 = 5.74$ ; mullit  $a_0 = 7.48, b_0 = 7.61, c_0 = 5.74$ . (Nem érinti a felsőbb szerkezet, ill. rácsdimenziók kérdését az a meggondolás, amit fentebb az újszerű formula  $\frac{1}{2}$  oxigénionjának eltüntetése céljából említettünk, amikoris a  $c_0$  megkétszerezése tisztára csak elméleti lépést jelent és didaktikai célt szolgál.) Másoldalról pedig a rendezett behelyettesítéssel esetleg torzulás, alacsonyabb szimmetria is jelentkezhetnék. De ennek nyoma sem tapasztalható, mert mindkét szilikát rombos-pszeudotetragonális szimmetriát árul el s legjobban a  $Pnma - D_{2h}^{16}$  tércsoporthoz áll közel.

Kapcsoljuk végül mindezekhez azt a lényeges megismerést is, hogy a mullit-vegyelemzésekben a timföldtartalom nem mindig egyezik meg a  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  összetételének megfelelő 71,8%  $Al_2O_3$  értékkel. Tehát azok a kutatók, akik csakis a szerkezeti felépítést igyekeztek tisztázni, ezzel a fontos körülménnyel nem számoltak és az összetételt rögzítennek fogadták el. Pedig már az első időkből nyoma van annak, hogy egyes kutatók, így pl. *Vernadskij* (14.) is, változó értékeket kaptak s ezért különféle, 11 : 8; 4 : 3, stb. arányok számításával próbálták az akkor még ismeretlen kristály összetételét érzékeltetni. Ma azonban *O. Krause* és *H. Wöhler* (7.), továbbá *E. Posnjak* és *J. W. Grieg* (9.) vizsgálataiból véglegesen tisztázottnak vehető, hogy a timföldtartalom mennyisége jelentősen ingadozik s különösen a már igénybe vett falazatminták esetében egészen 75%-ig is emelkedhetik. A mullitnak ez a változó és eléggé tág határok közötti kialakulása szintén és nagyon határozottan ellentmond a kötött szubsztitúciónak.

A felsorakoztatott érveink tehát amellettt szólnak, hogy a mullitképződés alkalmával az Al-behelyezkedés nem egy bizonyos helyen megy végbe, hanem szabálytalanul a rácsban eloszlik. Vagyis szakítanunk kell a klasszikus rácselmélet követelményeivel. Az elméleti szerkettan u. i. csak tökéletes rácsokat ismer, ahol a szigorúan megszabott illeszkedés miatt a rácsban hézag vagy szabálytalan behelyezkedés nem lehet. A korszerű tapasztalatok alapján ez az elv számos vonatkozásban vesztett szigorúságából és az újabb irodalom már részletesen foglalkozik a fogyatékos, illetőleg szabálytalanul rendezett rácsokkal. (11.)

Röviden tehát a tökéletesnek mondható szillimanit-szerkezettel szemben, a mullitrácsban bizonyos rendezetlenséget kell felvinnünk, amit az  $Al^{3+}$ -kation izomorf behelyezkedésének statisztikus eloszlása von maga után. Ez pedig azt jelenti, hogy az ilyen szerkezetekben a kation-anion arány csak közelítőleg felel meg a töltésszámnak és gyakran, miként ez több szilikátnál, aluminátnál, főképpen pedig ötvözetnél tapasztalható, a sztöchiometriailag szinte elfogadhatatlan összetételek rács-szerkezetileg mégis kielégítően definiálhatók.

Amikor a mullit termékek viselkedését ebben a beállításban mérlegeljük, tekintetbe kell vennünk, hogy a tökéletlen rácsok ú. n. átmeneti képletként viselkednek, melyekben a statisztikus rendezetlenség enyhe fokától, a szabálytalan ponthelyezkedéseken át, az erősebben szétbomlott sőt széteset atomhalmazokig minden fokozat előállhat. Mivel esetünkben a szilikátokra jellemző stabilis oxigénion rácsrendet az  $AlO_6$ -csoportok láncváza biztosítja, a rácsépítménynek csak egy részlege, t. i. az oktaédres láncolat közötti tere viselkedik rendezetlenül, aminek alapján a mullit-szerkezet — adott hőfokhatárok közt — úgy tekinthető, mint a rácsfellazulás közbulső fokozata. De ez másként úgy is mondható, hogy átmeneti formát képvisel a tökéletes szillimanit-szerkezet és részleges olvadékalapot között.

## IV.

A fenti értelmezéssel látszólag ellentétbe kerülünk az eddig vallott gyakorlati felfogással, mely szerint a kerámiai terményekben megjelenő mullit az egyetlen stabilis kristályfázis. Az ellentmondás azonban könnyen kiküszöbölhető, ha az említett megismerések figyelembe vételével és megfelelő kristálykémiai szemlélettel vizsgáljuk az összefüggéseket.

Amikor samot-keverékeket állítunk össze, akkor olyan durva diszperz rendszert létesítünk, mely lényegileg két fő összetevőből áll: a szilárdabb kőzetörleményből és a képlékeny agyagból. Ez utóbbi a rendszerben a diszperziós közeget képviseli. Mindkét részleg uralkodólag Al-szilikátokból áll, melyek természetesen egyéb „szennyező” alkatrészeket, főleg fémoxidokat is tartalmaznak.

A kiégetés során lezajló, nagyrészt szilárdfázisú reakciók menete a keverék összetételétől, a keverés módjától, az égetés hőfokától, ennek időtartamától és a szemcsemérettől függ (13, 16.) Alapjában véve kettős célt kell elérni: a jelenlévő szilikátok disszociációját, illetőleg a kovasav és fémoxidok egymásrahatását és az olyannyira fontos — stabilisnak mondott — mullitfázis kialakítását. A keletkezett egyensúlyviszonyokkal elérhető az, amit az alkalmazásban tűzálló viselkedésnek hívnak: a bélelés vagy falazat az égetési hőfoknál jóval nagyobb hőmérsékleten is tartósan szilárd, formaálló marad és a kemencetér salakja nem támadja meg. E követelményeknek a samot túlnyomórészt a mullitosodásra való hajlamossága, ill. a mullitfázis kialakulásának mértéke szerint felelhet meg.

A kristályszerkezeti viszonyoknak gyakorlati oldalról való értelmezése céljából újból utalnunk kell a 230. oldalon közölt *Bowen—Greg*-diagrammra. Ebből kiderül, hogy a tűzálló téglá főként olyan hőfokhatárok között van igénybevéve, mely éppen a mullit + olvadáka egyensúlymezejével esik egybe. Ahol tehát a kristályfázis a környezeti olvadákkal reverzibilis egyensúlyban van. Másszóval mérlegyszerű játék alakul ki és a rugalmas szilikátolvadékba ágyazott mullittűk szövédéke biztosítja az anyag szilárdságát, formaállását.

Mindez azonban csak meghatározott ideig tarthat. U. i. a tűzálló falazat egy idő múlva zsugorodik, lágyul, szétomlik: azaz tönkremegy, vagyis az előbb említett folyamatba bizonyos irreverzibilitás vegyül. T. i. az egyensúly mindinkább a diagramm jobboldala felé tolódik el s anélkül, hogy a kritikus 1810°-os szétesési határt elértük volna, a mullit anyaga mégis inkongruenciának esik áldozatul.

Új értelmezésünknek megfelelően ez a jelenség kifejező bizonyítéka annak, amit a mullit-szerkezetről előbbiekben részleteztünk. Látszólagos stabilitása nem más, mint olyan hosszan elhúzódó átmeneti fázis szereplése, melyben rendezetlen behelyezkedéssel az Al-térfoglalásnak határozottan előrehaladó tendenciája van. Amikor a termikus igénybevétel során a behelyettesítés eléri a rácstolerancia szélső határát, a szerkezet  $AlO_4$ - és  $AlO_6$ -os csoportjai az igen tömött és valóban stabilis  $\alpha$ -korund szerkezetté rendeződnek át. A samot szövetében a korund először kisebb helyi szigetek, illetőleg szemcsés halmazok formájában jelenik meg, miként a mellékelt kép azt szemlélteti (I. tábla, 1. kép), majd mind tovább terjeszkedik, végül a készítmény szövede jelentősen átalakul, amikor is a szemcsés korund tömeges jelenléte, ennek kedvezőtlenebb viselkedésű üveggörnyezete s a vele kapcsolatos szilikát-reakciók miatt a tűzálló téglá minősége leromlik, a falazat „elöregszik”.

## V.

A mullitosodás, majd korundkeletkezés folyamatát olyan tényezők segíthetik elő, ill. gyorsíthatják meg, melyeknek szerepét azelőtt nem állt módunkban kellőleg tisztázni. Ezek a tényezők a rendszerben szinte mindig jelenlévő fémoxidok. Az idegen fémoxidok ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $FeO$ ) különféle szilikát-kötésben pl. földpátok, augit-amfibol és egyéb elegyrészek formájában kerülnek a kőzetkeverékbe.



Számos tapasztalati adat van arra nézve, hogy adott rendszerben és hőfokon milyen és mennyi a legelőnyösebb fénoxidtartalom és hogy a termikus reakciókban a mullitképződés ütemére milyen fénoxidok hatnak serkentőleg. Éppen ezért a gyakorlati irodalom e fénoxidokat összefoglalóan „mineralizátoroknak“ vagy „kristallizátoroknak“ hívja.

Ez a serkentő hatás az Al-szilikátos keverékekben csak bizonyos határig kedvező, ezen felül már túlértelmezi a folyamatot és a termény minőségét nagyon lerontja.

A samottermények vizsgálatakor V. Skola (12.) kimutatta, hogy a mullit bővebb mennyiségű alkáliák és földalkáliák jelenlétében könnyen korundra és szilikátolvadéokra esik szét. A kísérlet szerint a folyamat jóval a teoretikus hőfok alatt, már 1400—1500° között létrejön. E jelenség értelmezése tehát fenti felfogásunk szerint az, hogy az alkálifémek itt egyrészt a mullit ágyát alkotó szilikátolvadékkal reakcióba lépnek s ezzel a kristályfázis egyensúlyát zavarják meg, aminek kiegyenlítésére további mullitképződés válik szükségessé. Másrészt az aktív térerőhatású és kis rádiuszu Na-, Ca-ionok könnyen benyomulnak a tökéletlen és főlös oxigénionokkal jellemzett szerkezetbe s ezzel méginkább szabálytalanná válik a rács s így a további Al-behelyezkedés mégjobban meggyorsul. Ez kezdetben serkentőleg hat a mullitképződésre, azonban kellő Al-felzaporodás, ill. behelyettesítés után, a szükséges hőfok elérése nélkül, bekövetkezik az anyag átrendeződése, az inkongruencia. Ez volna tehát — egyebek mellett — a kristálykémiái oka egyes fénoxidok ún. katalizáló hatásának, a korai mullitosodás, majd korundképződés bekövetkezésének és sokszor a tűzálló termény váratlan előregedésének.

Ugyancsak a samotkutatás (C. Koepfel, 13.) mutatta ki azt, hogy a szilikátokkal bevitt, majd termikus disszociációval felszabadult fénoxidok reakcióképesége az oxidszámától függ. A megállapítás az volt, hogy a bázikus, tehát kisebb O-számú (oxidul) oxidok a szilikátrendszer „viszkozitását“ csökkentik, tehát serkentőleg hatnak, míg a savanyú oxidok (szeszkvi-oxidok) növelik a viszkozitást s ezért fékeznek a reakciókat. Az oxidszámra vonatkozó megállapítást a gyakorlati tapasztalatokkal egybehangzóan, helyesnek kell elfogadnunk, azonban a belőle vont következtetés, a fenti kristálykémiái vizsgálódás alapján, lényeges módosításra szorul. Kihangsúlyoztuk, hogy a mullitszerkezetben az Al-behelyezkedés oxigénfeleslegét idéz elő. Ha csak a kötött, Tylor-féle behelyettesítést vesszük, akkor is 4-es cellánként két oxigén-ion felesleggel kell számolni; az újabb, statisztikus és folyamatos behelyettesítések még többel is. Nyilvánvaló tehát, hogy a mullit olyan környezetben tud kifejlődni, mely oxigén felvételére hajlamos, azaz kisebb O-számát növelheti, oxidálódni tud s ez serkentőleg hat a fázis kialakulására. Ez az összefüggés vizsgálataink során szembeesően és gyakran jelentkezett s nagyban hozzájárult a szerkezeti kép kialakításához. Mindenekelőtt tapasztalni lehetett, hogy olyan samot-készítményben, ahol a mullitkeletkezés még meg sem indult, mutatkoznak színes fénoxid- (főleg FeO-) szigetecskék, melyeknek közvetlen környezetében sajátos és igen fejlett mullitosodás jött létre. (I. tábla, 2. kép.) Részletesebb vizsgálatok kiderült, hogy a zavaros-felhős, színes ferrooxid hatására erőteljes mullitképződés indult meg, egyben a kialakult kristályszővedék körül, az oxidáció eredményeképpen apró magnetit-oktaéderek jelentek meg; a környezet kitisztult s a kép egészen átlátszóvá, jellemzően hármassá (mullit + üveg + magnetit) változott át.

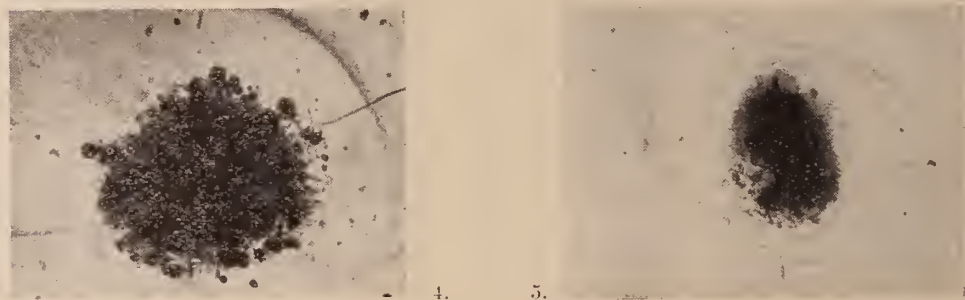
Ugyancsak feltűnő jelenség az is, melyre régebbi kutatások nem fordítottak figyelmet, hogy a mullitosodás folyamatának kifejlődésével egyenes arányban gázbuborék-képződés is létrejön. A gömbformájú gázhólyagok következetesen mindig a mullitszigetek belsejében jelennek meg és kristályszővet ágyát alkotó, viszkózus üveg zárja őket körül. Kisebb hőfokon égetett termékekben, a gyengén fejlett kristályosodással kisebb, elszórt buborékok mutatkoznak. Míg ugyanazon keverékből készült, de nagyobb hőfokon kezelt mintákban a kiterjedt, jókristályos mullit-szővetel arányosan, nagyobb gázkiválás tapasztalható. (I. tábla, 3. és 4. kép.) Nyilvánvaló, hogy nem az agyagásványokból (kaolinit-, dickit-, nakritból) a hő hatására eltá-



vozó hidrátvíz gőzének megjelenéséről van szó, mert az említett ásványok dehidrációja  $400^\circ$ -on megkezdődik és a víztartalom jelentős része már itt eltávozik; a visszamaradó kisebb rész  $600^\circ$  felett lép ki a szerkezetből és jóval  $1000^\circ$  alatt, még a metakaolin-állapot beállta előtt, teljes dehidráció következik be. Ami pedig annak az  $\text{SiO}_2$ -ben gazdag gőzfázisnak a kifejlődési lehetőségét illeti, mely egyes kísérletek szerint a tiszta szillimanit-olvadéknak  $1600^\circ$  fölé történt hevítésekor előáll, itt ugyancsak nem lehet szó a lényegesen alacsonyabb hőviszonyok és az erősen heterogén jelleg miatt.

Tehát csakis a mullitszövedék jól körülhatárolt és lezárt rendszerén belüli gáztermékre gondolhatunk és — bár a kellő ellenőrzés még hiányzik — minden jel arra vall, hogy a következetesen jelentkező gömbszerű üregeket egyedül a mullitszerkezet semlegesítésekor felszabaduló oxigéngáz hozza létre.

A felimerés helyességét megerősíti az is, hogy egyéb termékek szilikát-rendszerekben, pl. az ipari (zöld-) üvegolvadékokban, a homogenitást zavaró Al-szilikátos üveghibák, „kövecskék“ szegélyén ugyanez a gázképződés jelentkezik. Döntő körülmény azonban, hogy a buborékkoszorú *csakis* akkor jön létre, ha a kövecskék szegélyén a mullit is kialakult. Mullitkristályok hiánya esetén a gázképződés is elmarad. (4. és 5. ábra.)



4. ábra. Ipari (zöld-) üvegben keletkezett Al-szilikátos góc peremén, a sugarasan álló mullitkristályok között, oxigéngáz buborék-koszorú képződik. Nagyítás  $30\times$ .

5. ábra. Ugyanabban az üvegben alkaliszilikát-góc képződésekor, illetőleg a mullitfázis hiánya esetén a buborék-képződés is elmarad.  $30\times$ .

Az ipari üvegben jelentkező mullitgócok gyakori fellépése egyébként komoly üveghibát jelent és lényeges selejtvesztélt rejt magában. De éppen a fentiekben tárgyalt szerkezeti megfontolások nyújtottak segítséget ahhoz, hogy a hazai palack-üvegyártásunk e veszélyét kiküszöbölhessük. Egyben újabb bizonyítékot szolgáltatnak ahhoz, hogy kristálykémi elgondolásunk helyes nyomon halad. Amikor sikerült kimutatnunk, hogy a Na—Ca-szilikát-olvadékba jelentős mennyiségű agyagos szennyezés került, mely finom gócok alakjában Al-szilikát szigeteket alkot, és hogy az Al-szilikátból mullitosodás, sőt korundképződés jött létre, az orvoslás módja aránylag egyszerűvé vált.

A megoldást a következő megfigyelés segítette elő: a kövecskék körül kialakult képlet jellegzetes reakcióterméke a főolvadék és az agyagásványok egymáshatásának. A főolvadék alkálitartalmának serkentésére már az alkalmazott ( $1200$ – $1300^\circ$ -os) hőmérsékleten mullitosodás indult meg és a sugarasan elhelyezkedő kristályok koszorúja, a fázisegyensúlyt biztosító amorf-ággal együtt, mintegy védőburkot hozott létre a zárvány körül. (I. tábla, 5 kép.) De a folyamatnak további fokozatai is előálltak: a mullit mellett gyakran korundkristályok is láthatók, sőt már az amorf olvadék fázisnak *carnegetté* ( $\text{NaAlSiO}_4$ ), vagy Na-üveggé történt átváltozása is megkezdődött. Ez utóbbi stádiumban a kristályos mullit a Na-dús környezetben

egyensúlyát veszítve, a külső (periferiális) végeken részleges oldódásnak indult. (1. tábla, 6. kép.) Tehát, ha a nyersanyag összeállításakor a nátrontartalmat fokozzuk, a több alkáli adagolással kettős célt érhetünk el: 1. a használt hőfokon a főolvadék híg folyósabbá válik s ezzel a gyors anyagmozgás segíthető elő; 2. ahogy az alkálitartalom elősegíti és serkenti a mullitképződést, éppúgy túl is érleli azt. Az esetleg kifejlődött góccok könnyen feloldódnak, továbbá (s ez a lényegesebb) már a reakció kezdeti fokán mindjárt Na—Al-szilikát képződik, a termikus egyensúly nem jön létre s így a mullitosodás, buborékképződés és korundképződés elmarad és a kellemetlen zárvány könnyen felemészthető. Így is történt: a kb. 2%-kal megemelt nátrontartalommal a selejtvesztély elmúlt, a makacs, mullitos góccok a formázás és dermedés előtt eltűntek az üvegből, illetőleg gyakoriságuk közel a minimumra csökkent s a kívánt homogenitás biztosítva volt.

**Összefoglalás.** A kerámiai és tűzálló készítmények fontos alegyrészeről, a mullitról a szakirodalomban igen eltérő vélemények alakultak ki. A nehézséget az okozta, hogy a  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ -nek tartott vegyület kristályszerkezete a szigorú rácselméleti követelményekkel nem volt megnyugtatólag összehangolható. Azt a legújabb vizsgálatok minden kétséget kizáróan bebizonyították, hogy a mullitrács felépítése a legszorosabb rokonságban van a természetes szillimanit szerkezetével, tehát a helyes megoldást csakis ezen a nyomon haladva, vagyis a szillimanit-rács korszerűen módosított formájában kereshetjük. Másszóval a mullitot olyan szillimanit-szerkezetnek kell tartanunk, melyben az  $SiO_4$ -tetraéderek egy részét  $AlO_4$ -csoport helyettesíti, de rendezetlen (statisztikus) eloszlásban. Hogy ez a feltevés helyes úton halad, azt számos saját megfigyeléssel is bizonyítani lehet s így az elméleti megfontolásokat kiegészítve az mondható, hogy a mullit nem más, mint átmeneti forma a stabilis szillimanit-szerkezet és a nagyobb hőmérsékleten kialakuló, még stabilisabb korund-szerkezet között. A hőkezeléskor lejátszódó folyamat úgy is felfogható, hogy a rács-szerkezet átváltozása nem határozott átalakulási ponton, hanem hosszan elnyúló termikus mező szerint megy végbe, ami megmagyarázza a mullitfázis látszólagos stabilitását is. A folyamaton belül — néhány korábbi felfogással ellentétben — a hézagos elegyképződés bizonyos megnyilvánulásával is számolhatunk, amikor is az eltérő vegyértékű Al-kation izomorf behelyettesítésének felső határa kb. a 75%-os  $Al_2O_3$ -tartalommal vonható meg.

Ezzel az értelmezéssel a mullitkérdés korszerű megvilágítást nyer s a vele kapcsolatos jelenségek jól magyarázhatók. Így: 1. A laza és tökéletlen, főlős oxigén-ionokkal jellemzett rácsszerkezetre az erősen pozitív és kis rádiuszu alkali-fémek folyamatserkentő hatást gyakorolnak, ami fejlett mullitiosodást, sőt „túlérlelést“ és esetleg korai korundosodást idéz elő. 2. Ugyanígy az oxigén felvételére hajlamos környezet, a rács semlegesítésnél feleslegessé váló oxigén lekötésével, szintén növeli a mullitosodást. 3. A mullitszövedék üvegfázisában állandóan jelentkező hólyagocskák oxigéngáz-buboréktól származhatnak, melyet a rácsba behelyezkedő, kisebb vegyértékű Al-ion szabadít fel.

Mindezek a megfigyelések nemcsak az újszerű értelmezés helyességét igazolják, hanem fontos segítséget és tájékoztatást is nyújtanak az ipar részéről felmerülő problémák megoldásához.

К. И. Строкан

## Теоретическая и практическая интерпретация строения мюллита

Мюллит керамических продуктов считается силлиманитовой структурой в которой  $\text{SiO}_4$ -овые тетраэдры отчасти замещаются группами  $\text{AlO}_4$  в статистическом распределении. Структура мюллита следовательно является переходной между силлиманитом и корундом. Переход в корунд совершается вдоль длинной термической зоны. Отсюда видимая стабильность мюллита. Переход сопровождается сдачей кислорода. Это обстоятельство применимо для ускорения или замедления процесса перехода

## SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA MULLITE

par K. I. Sztrókey.

Selon les dernières recherches la structure cristalline de la mullite est en relation étroite avec celle de la sillimanite naturelle. *W. H. Taylor* est d'avis que la mullite représente une structure sillimanitique dans laquelle une partie des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  est remplacée par le groupe  $\text{AlO}_4$ . Cette représentation permet d'expliquer plusieurs propriétés de la mullite (poids spécifique, réfraction, etc.), mais certaines propriétés et surtout l'attitude thermique de la mullite sont en contradiction avec une substitution ordonnée. C'est *W. Eitel* qui a le premier appelé notre attention à cette question. Si nous complétons son argumentation et si nous y joignons les résultats obtenus dans nos recherches nous arrivons à une modification plus réelle de la solution mentionnée plus haut.

Tout d'abord une substitution ordonnée devrait avoir pour suite un changement des constantes de la maille ou une diminution de la symétrie. Mais tout au contraire nous observons un bon accord, et une apparition constante de phénomènes diffus sur les radiogrammes à rayon X, dont il faut conclure à des défauts dans la maille causés par la substitution. Et enfin des analyses précises prouvent que dans la mullite la quantité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  varie considérablement (68—75%). En conséquence, au lieu d'une structure sillimanitique bien définie, nous devons admettre dans la maille de la mullite une certaine désordonnance, causée par la répartition statistique de la substitution isomorphe de  $\text{AlO}_4$ . La maille de la mullite est donc une maille défectueuse dans laquelle le rapport cations-anions ne correspond qu'approximativement au nombre des charges. Son comportement thermique représente donc une forme intermédiaire, dans laquelle l'espace entre les chaînes  $\text{AlO}_6$  est remplie successivement avec des groupes  $\text{AlO}_4$ , jusqu'à ce que la substitution arrive jusqu'à la limite de tolérance. Alors la structure se transforme dans la structure dense et stable du corindon- $\alpha$ .

Cette transformation ne se fait pas en un point défini, mais selon un champ thermique fortement allongé, et c'est ce qui cause la stabilité apparente de la phase mullitique des produits céramiques. Cette interprétation nous permet d'expliquer d'une façon satisfaisante les phénomènes qui se produisent pendant l'échauffement:

1°. Les métaux alcalins à petits rayons ioniques, possédant une forte charge positive, exercent une influence accélérante sur la structure lâche et imparfaite, caractérisée par des ions oxygène en surabondance, ce qui cause une formation avancée de mullite, et même une formation précoce de corindon.

2°. Comme la formation de la mullite est accompagnée de libération d'oxygène, une ambiance propre à capter l'oxygène (p. ex. du protoxyde de fer) accélère aussi le procès.



3°. Les vésicules qu'on observe constamment dans le voisinage des cristaux de mullite proviennent de bulles d'oxygène, libéré par l'ion  $Al^{+3}$  se substituant dans la maille.

Tous ces phénomènes prouvent que notre hypothèse suit une bonne piste et qu'elle peut servir d'aide à la solution de problèmes présentés par l'industrie.

### IRODALOM

1. *C. Doelter*: Über das chemischen Verhalten einiger dimorpher Mineralien. Neues Jahrb. f. Min. 1894. II. — 2. *N. L. Bowen* and *J. W. Grieg*: The System  $Al_2O_3-SiO_2$ . Journ. Am. Ceram. Soc. 7. 1924. — 3. *H. Mark* und *P. Rosbaud*: Über die Struktur der Aluminiumsilikate von Typus  $Al_2SiO_5$ . Neues Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 54. A. 1926. — 4. *W. Eitel*: Neuere Unters. über des System  $Al_2O_3-SiO_2$ . Ber. d. Deutsch. Keram. Ges. 8. 1927. — 5. *W. H. Taylor*: The structure of sillimanite and mullite. Zeitschr. f. Krist. 68. 1928. — 6. *W. H. Taylor* and *J. S. Hey*: The coordination number of aluminium in the aluminosilicate. Zeitschr. f. Krist. 80. 1931. — 7. *O. Krause* u. *H. Wöhler*: Über die Zusammensetzung des Mullits Ber. d. Deutsch. Keram. Ges. 13. 1932. — 8. *M. E. Nahmias*: Bauxites et Mullites étudiées au moyen des Rayons X. Zeitschr. f. Krist. 85. 1933. — 9. *E. Posnjak* and *J. W. Grieg*: Notes on the X-ray diffraction patterns of mullite. Journ. Amer. Ceram. Soc. 16. 1933. — 10. *H. Salmang*: Die physikalischen und chemischen Grundlagen d. Keramik. Berlin, 1933. — 11. *L. W. Strock*: A classification of crystal structures with defect lattices. Zeitschr. Krist. 93. 1936. — 12. *W. Eifel*: Der heutige Stand des Sillimanit-Mullit-Problems. Ber. d. Deutsch. Keram. Ges. 18. 1937. Ugyanitt idézve: *V. Skola*: Über den Zerfall der Mullitphase in der Hitze. (Sklarske Rozhledy, 13. 1936.) — 13. *C. Koeppel*: Feuerfeste Baustoffe. Leipzig, 1938. — 14. *W. Eitel*: Physikalische Chemie d. Silikate. II. Aufl. Leipzig, 1941. — 15. *H. Strunz*: Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1941. — 16. *F. N. Norton*: Refractories. New-York — London, 1949.