

DK 541.12.017:546.34'284:546.34'16:666.113.2.34'284'16

Untersuchungen von Schmelzgleichgewichten im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-LiF}$

Von Siegfried Hänsel und Alexander Willgallis, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie der Freien Universität Berlin)

(Eingegangen am 23. September 1976)

Im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-LiF}$ kommt es nicht zur Ausbildung eines Eutektikums wie im entsprechenden Natriumsystem. Bei hohen LiF-Gehalten zerfällt $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in Li_2SiO_3 und SiO_2 bereits unterhalb seines inkongruenten Schmelzpunktes. Das

entstehende SiO_2 reagiert mit LiF unter Bildung von SiF_4 . Das führt zu einem Übergang in das eutektisch schmelzende System $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-LiF}$.

Investigations of melt equilibria in the system $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-LiF}$

The system $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-LiF}$ does not have an eutectic like the corresponding sodium system. At high LiF contents $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ decomposes into Li_2SiO_3 and SiO_2 below its incongruent

melting point; the silica produced then reacts with LiF forming SiF_4 . This causes a conversion to the eutectic melting system $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-LiF}$.

Etude des équilibres de fusion dans le système $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-LiF}$

Dans le système $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-LiF}$, on n'observe pas la formation d'un eutectique comme dans le système sodique correspondant. Pour des teneurs élevées en LiF, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ se décompose déjà en Li_2SiO_3 et SiO_2 au-dessous de son point de

fusion incongruente. Le SiO_2 ainsi formé réagit avec LiF pour former SiF_4 , ce qui conduit à une transformation en un système à fusion eutectique $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-LiF}$.

Über das Verhalten von Fluoriden in Lithiumsilicatgläsern wurde bisher wenig veröffentlicht. Lediglich im Rahmen von Mehrstoffsystemen findet man Angaben über das Teilsystem $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-LiF}$ [1]. Es erschien deshalb sinnvoll, auch das Verhalten des aus der Literatur bekannten $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [2 bis 6] mit LiF zu untersuchen [7] und analog zum entsprechenden Na_2O -System [8] zu bearbeiten. Auch hier war zu prüfen, ob es eventuell zur Bildung von Fluorosilicaten oder anderer Fluorverbindungen kommt. Präparativ und experimentell wurde wie in [8 und 9] verfahren.

1. Ergebnisse der thermischen Analysen

Bei der Untersuchung der Schmelzgleichgewichte im Teilsystem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-LiF}$ zeichnete sich von geringen LiF-Gehalten bis hin zu einem Verhältnis von etwa 70/30 Mol-% LiF zu $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ auf Grund der Differential-

thermoanalyse (DTA) (Tabelle 1) ein normales eutektisches Verhalten ab. Extrapoliert man die hier linear verlaufende Liquiduskurve bis zum Schnittpunkt mit der invarianten Solidustemperatur von $843 \pm 5^\circ\text{C}$, so ergibt sich für diesen Punkt eine Konzentration von 95 Mol-% LiF und 5 Mol-% $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Nach den Befunden aus der Abschreckmethode und der röntgenografischen Phasenanalyse (Tabelle 2) kommt es in diesem System jedoch nicht zur Ausbildung eines Eutektikums zwischen $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und LiF, da in diesem Bereich, d. h. bei Gehalten über 75 Mol-% LiF, das eingesetzte $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ verschwindet und als neue Komponente im wesentlichen Li_2SiO_3 auftritt. Nach [1] entsprechen die durch Extrapolation erhaltenen Werte ziemlich genau dem Eutektikum zwischen Li_2SiO_3 und LiF. Bemerkenswerterweise ist also $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in Schmelzen mit mehr als 75 Mol-% LiF

Tabelle 1. Endotherme Effekte der Differentialthermoanalyse von Mischungen im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-LiF}$

Konzentration Mol-% $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	invariante Temp. in $^\circ\text{C}$	Liquidustemp. in $^\circ\text{C}$
0		868
2,5	845	
5	844	
7,5	845	
10	845	866
12,5	843	870
15	846	870
17,5	844	868
20	843	870
25	844	870
30	845	898
40	845	933
50	843	938
60	843	959
70	839	978
80	840	998
90	843	1020
100		1036

Tabelle 2. Ergebnisse der Abschreckversuche nach einer Reaktionszeit von 3,5 h

Konzentration Mol-% $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Abschrecktemperaturen und ihre Phasen		
	1020 $^\circ\text{C}$	860 $^\circ\text{C}$	800 $^\circ\text{C}$
2,5	F, M	F, M	F, M, D
5	F, M	F, M	
7,5	F, M	F, M	F, M, D
10	F, M	F, M	F, M, D
12,5	F, M	F, M	
15	F, M, L	F, M	F, M, D
17,5	F, M, L	F, M, D	F, M, D
20	F, M, L	F, M, D	
25	X, L	F, D, M	D, F, M
30	L	D, F	D, F
40	L	D, F	D, F
50	L	D, F	D, F
60	L	D, F	D, F
70	L	D, F	D, F
80	L	D, F	D, F
90	L	D, F	D, F

F = LiF
M = Li_2SiO_3
D = $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
L = Glas
X = nicht identifizierte Phase

Tabelle 3. d-Werte und relative Intensitäten der Phase X

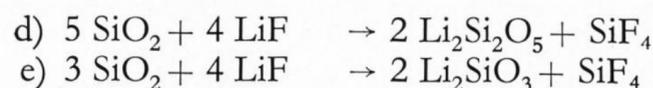
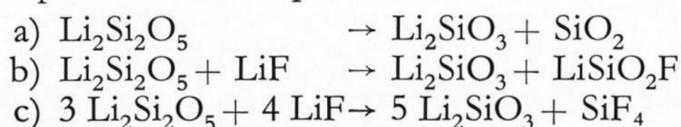
d	I/I ₀
2,665	100
2,414	43
2,337	38
2,013	5
1,792	20
1,544	30

auch unterhalb seiner Übergangstemperatur von 1036 °C, d. h. schon bei etwa 900 °C, nicht mehr stabil.

Im Bereich von 23 bis 27 Mol-% Li₂Si₂O₅, d. h. zwischen normalem eutektischen Verhalten und dem Zerfall von Li₂Si₂O₅, wurde eine kristalline Phase X (Tabelle 3) festgestellt, deren Röntgendaten mit keiner der in Frage kommenden Verbindungen übereinstimmt. Möglicherweise handelt es sich hier um eine von Bergman und Bychkova [1] erwähnte Hochtemperaturmodifikation von Li₂SiO₃. Eine nach Kracek [2] existierende Hochtemperaturumwandlung des Li₂Si₂O₅ bei 936 °C ist nach Untersuchungen von Müller [6] fraglich.

2. Untersuchung der Reaktionen zur Bildung von Li₂SiO₃

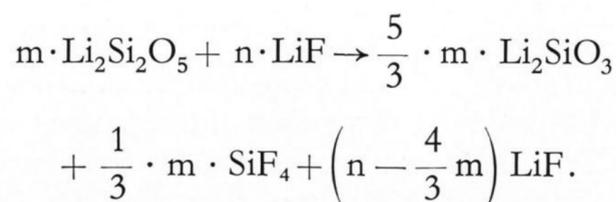
Zur Klärung des Zerfalls von Li₂Si₂O₅ in LiF-reichen Schmelzen und der Bildung von Li₂SiO₃ wurden folgende Reaktionsgleichungen unter Ausschluß von H₂O experimentell überprüft:



Nach Gleichung a) war das bereits bekannte inkongruente Schmelzen zu beobachten. Je nach Abkühlungsgeschwindigkeit oder Temperbedingungen kommt es hier auch zur Ausbildung eines Gleichgewichtes [6 und 10]. Reaktionen nach den Gleichungen b) und c) waren nicht realisierbar. Überstieg aber, wie bereits beschrieben, der LiF-Gehalt in der Schmelze das Molverhältnis von 3:1 für LiF zu Li₂Si₂O₅, dann entstand Li₂SiO₃ und, wie spezielle Versuche zeigten, auch Phasen von SiO₂. Diese reagierten analog den Verhältnissen im entsprechenden Natriumsystem [9] nach Gleichung d). Gleichung e) konnte bei absolut wasserfreien Reaktionsbedingungen ebenfalls ausgeschlossen werden.

Damit verläuft die Reaktion nach a) und d), bis praktisch alles Li₂Si₂O₅ verbraucht ist. Dann liegt neben LiF nur noch Li₂SiO₃ vor, das ja von LiF nicht angegriffen wird, und mit ihm das eingangs erwähnte Eutektikum bildet.

Unter der Bedingung, daß SiF₄ entweichen kann, ergibt sich nach entsprechender Reaktionszeit durch unendliche Summation der Gleichungen a) und d) folgender Reaktionsverlauf:



Dabei gilt, wie aus experimentellen Befunden hervorgeht: $n \geq 3 m$.

3. Literatur

- [1] Bergman, A. G. und Bychkova, N. A.: The ternary reciprocal systems of the fluorides and silicates of lithium and calcium. Zh. obsh. Khim. **25** (1955) S. 1876 bis 1890.
- [2] Kracek, F. C.: The binary system Li₂O-SiO₂. J. phys. Chem. **34** (1930) S. 2641 – 2650. [Ref. Glastechn. Ber. **9** (1931) S. 169.]
- [3] Austin, A. E.: X-ray diffraction data for compounds in systems Li₂O-SiO₂ and BaO-SiO₂. J. Amer. ceram. Soc. **30** (1947) S. 218 – 220.
- [4] Roy, R. und Osborn, E. F.: The system lithium metasilicate spodumene silica. J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) S. 2086 – 2095.
- [5] Rindone, G. E.: Further studies of the crystallization of a lithium silicate glass. J. Amer. ceram. Soc. **45** (1962) S. 7 bis 12. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 261.]
- [6] Müller, K. P.; Koltermann, M. und Gruner, K.: Die Kristallisation von Lithiumsilikatschmelzen bei unterschiedlichen Abkühlbedingungen. Ber. Dt. keram. Ges. **43** (1966) S. 283 – 285. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 315.]
- [7] Hänsel, S.: Bestimmung des Schmelzgleichgewichtes und der Reaktionskinetik im System Li₂O-SiO₂-LiF. Freie Univ. Berlin, Dipl.-Arb. 1969.
- [8] Willgallis, A.: Beitrag zum System SiO₂-Na₂O-NaF. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 506 – 509.
- [9] Range, K.-J. und Willgallis, A.: Über Reaktionen in Schmelzen des Systems NaF-Na₂O-SiO₂-(H₂O). Radex-Rdsch. (1964) S. 75 – 84.
- [10] Dietzel, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Teil 1 bis 3. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 41 – 50, 81 – 86, 212 – 224.