

А. К. ФРЕБЕРГ

**К ВОПРОСУ РАСШИФРОВКИ ВТОРОГО ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО
ЭФФЕКТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН**

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 28 IV 1940)

На кривых термического анализа каолининовых глин обнаруживаются с большей или меньшей степенью отчетливости четыре тепловых эффекта: два эндотермических и два экзотермических. В качестве примера приводим кривую нагревания Глуховецкого каолина (фиг. 1). Скорость подъема температуры составляла около 12° в мин. Первые два минимума дифференциальной кривой объясняются выделением, соответственно, гигроскопической и конституционной воды, что же касается двух экзотермических эффектов, то среди исследователей нет еще единого мнения относительно их природы. Первый эффект, наблюдаемый обычно в интервале $900-1000^\circ$, приписывается одними авторами ⁽¹⁾ перекристаллизации глинозема в гамма-модификацию, а другими ⁽²⁾—образованию чрезвычайно дисперсного муллита, не обнаруживаемого микроскопическими методами исследования.

Интересующий нас второй экзотермический эффект, регистрируемый обычно в интервале $1200-1300^\circ$, объясняется одними исследователями ⁽¹⁾ кристаллизацией муллита, а другими ⁽³⁾—образованием кристобалита из аморфного кремнезема—продукта диссоциации каолинита.

Имеются и другие толкования природы как первого, так и второго эффекта, но указанные выше точки зрения являются наиболее распространенными.

Настоящее исследование имело своей задачей проверить предположение проф. Д. С. Белянкина о возможности объяснения второго экзотермического эффекта перекристаллизацией кремнезема. Для этой цели в качестве объекта для исследования была взята технически чистая аморфная кремнекислота в виде силикагеля. Данный материал ближе всего отвечает природе той модификации кремнезема, которая выделяется при разложении каолинита.

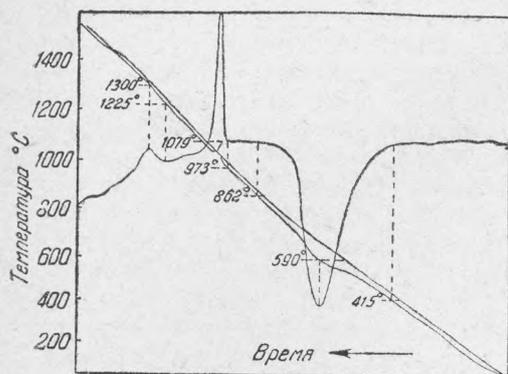
Для разрешения данной задачи, естественно, не подходит кварц, который обнаруживает медленный процесс перерождения в кристобалит и тридимит при температурах, значительно превышающих $1200-1300^\circ$ [см, например ⁽⁴⁾]. Поэтому совершенно понятным становится отрицательный результат, полученный П. Я. Сольдау, Н. А. Жирновой и Е. Л. Клибинской ⁽⁵⁾, взявшими в качестве объекта для исследования кварц и халцедон. Никаких тепловых эффектов им обнаружить не удалось.

Термический анализ силикагеля выполнен на приборе Н. С. Курнакова в Институте цемента. Скорость подъема температуры составляла

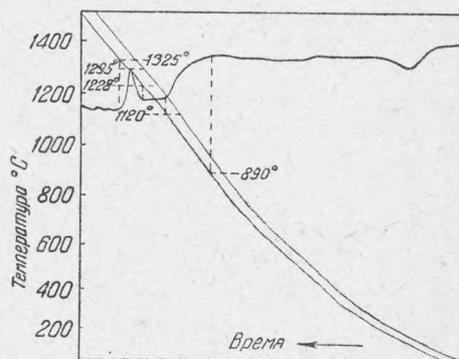
12° в минуту. Дифференциальная и простая кривые нагревания представлены на фиг. 2.

Как видно из хода дифференциальной кривой, при 1295° обнаруживается вполне отчетливый максимум, соответствующий экзотермическому эффекту. Начало снижения кривой при 890° с концом при 1120° объясняется Ф. И. Васениным, производившим анализ, значительной усадкой материала, в результате которой между уменьшившимся в объеме материалом и стенкой платинового тигля образовалась воздушная прослойка.

Температура максимума для силикагеля почти точно совпала с температурой для чистого Глуховецкого каолина (1300°), но оказалась не-



Фиг. 1. Простая и дифференциальная кривые нагревания Глуховецкого каолина.



Фиг. 2. Простая и дифференциальная кривые нагревания силикагеля.

сколько завышенной против соответствующих эффектов для огнеупорных глин, например Латнинского (около 1225°) и Часов-ярского (около 1200°) месторождений, содержащих значительно большее количество сильно действующих плавней.

Как это следует, например, из работ Керамического института (П. Я. Сольдау) и кафедры керамической технологии Ленинградского химико-технологического института (ЛХТИ) (6), выполнявшихся в 1938—1939 гг. одновременно и независимо друг от друга, присутствие плавней, например полевого шпата, понижает максимум экзотермического эффекта на несколько десятков градусов. Таким образом, весьма вероятным является тот факт, что второй экзотермический эффект обуславливается перекристаллизацией кремнезема.

Наличие метастабильного кристобалита в обожженных глинах было неоднократно обнаружено различными исследователями как dilatометрически, так и методами рентгеновского анализа (например, наличие кристобалита в латнинской глине, обожженной при 1400°, было установлено нами рентгенометрически в работе 1938—1939 гг.).

Однако, поскольку в интервале 1150—1300° обычно обнаруживается и процесс образования и роста кристаллов муллита, постольку можно предположить, что второй экзотермический эффект в огнеупорных глинах обуславливается суммарным выделением тепла при одновременной кристаллизации муллита и кристобалита. Данное предположение имеет тем большее основание, что в некоторых глинах (например, Пашийском «флинтклай», Боровическом сухаре)* между 1200—1300° отчетливо выделяются два последовательных максимума, т. е. в этих глинах обнаруживается третий по счету экзотермический тепловой эффект. Поскольку в интервале

* Устное сообщение Ф. И. Васенина.

1200—1400° происходит кристаллизация двух фаз: муллита и кристобалита, сопровождающаяся выделением тепла, оба эффекта, полученные при анализе указанных глин, очевидно, объясняются последовательно идущими процессами кристаллизации сперва муллита, а затем кристобалита.

С целью идентификации продуктов термической обработки силикагеля до и после теплового эффекта, нами проведено 2 обжига силикагеля до 1200 и до 1350°. Нагревание производилось в платиновой печи и в платиновом тигле с той же скоростью, как и подъем температуры при выполнении термического анализа.

Сопоставление рентгенограммы обожженного силикагеля с литературными данными о кристобалите

№	Силикагель обожж. при 1350°C		Низкотемпературный кристобалит по Т. Barth		
	I	d	I	d	
1	10*	4,13	10	4,05	* Широкая линия
2	2	3,19	4	3,15	
3	3	2,92	5	2,85	
4	5	2,48	9	2,48	
5	2	2,11	1	2,12	
6	—	—	2	2,025	
7	2	1,91	3	1,933	
8	2	1,84	3	1,873	
9	2	1,66	2	1,695	
10	1	1,57	4	1,612	
11	—	—	2	1,527	
12	2	1,48	2	1,499	
13	2	1,42	3	1,43	
14	—	—	1	1,397	
15	—	—	1	1,365	
16	2	1,33	1	1,338	
17	—	—	1	1,301	
18	—	—	1	1,278	
19	—	—	1	1,229	
20	—	—	1	1,205	
21	2	1,18	2	1,18	
22	3	1,09	3	1,115	

зерен имеет чешуйчатое строение, характерное для метакристобалита. Показатель преломления чешуек оказался несколько более 1,478, но не мог быть определен с достаточной точностью.

Таким образом в качестве одной из наиболее вероятных причин появления второго экзотермического эффекта (в интервале 1200—1300°) при термическом анализе каолинистых глин можно указать на образование кристобалита. Является ли данная причина единственной или их имеется несколько, надлежит установить дальнейшими исследованиями.

Поступило
29 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Insley a. R. Ewell, Journ. Res. Bur. Stand., 14, № 5, 615 (1935).
² Д. С. Белянкин и В. П. Иванова, Сborn. «50 лет деятельности акад. Вернадского» (1936). ³ Д. С. Белянкин, Тр. 2-го совещания по эксперимент. минералогии и петрографии АН СССР, стр. 41 (1937). ⁴ И. С. Кайнарский и В. Л. Брон, Огнеупоры, № 12 (1937); № 8 и 9 (1938). ⁵ П. Я. Сольдау, Н. А. Жирнова и Е. Л. Клибинская, Керамический сборник, № 4 (1939). ⁶ Работа кафедры керамической технологии ЛХТИ по высоковольтному фарфору (1938/1939).
⁷ T. Barth, Amer. Journ. Sci., 24, p. 97 (1932).