

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ и Р. Я. ПОПИЛЬСКИЙ

**О ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ МУЛЛИТА,
СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ ОГНЕУПОРНОЙ ГЛИНЫ
И ТЕХНИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЕМА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 26 VIII 1948)

Характеристика степени муллитизации синтетических масс на основе огнеупорных глин или каолинов, с одной стороны, и искусственной окиси алюминия, с другой, содержится в ряде исследований, главным образом, советских авторов (1-4). Приводимые в этих работах данные о влиянии температуры и состава исходных компонентов на содержание муллита в черепке имеют большое значение. Они, в частности, устанавливают принципиальную возможность получать синтетические огнеупоры, в которых преобладающей фазой является муллит. Максимальное содержание его в черепке, определенное после растворения сопутствующего стекловидного вещества в плавиковой кислоте по способу В. Б. Крафта и Т. А. Гурвича (5), составляет, по различным данным, 80—85%.

Однако перечисленные исследования не освещают вопроса об оптимальных условиях получения синтетического муллитового черепка в спекшемся состоянии, не устанавливают влияния дисперсности исходных компонентов (главным образом, глинозема, так как пластичные огнеупорные глины и отмученные каолины являются заведомо высокодисперсными), не характеризуют механизма спекания муллитового черепка и не устанавливают его предельных показателей как огнеупорного материала.

В работе кафедры технологии керамики и огнеупоров МХТИ им. Менделеева технический синтез муллитового брикета осуществлялся на основе латинской огнеупорной глины марки ЛТ-1 и технического глинозема (полупродукта алюминиевой промышленности).

Химический состав использованных проб обоих материалов дан в табл. 1 (в %).

Таблица 1

Материал	п. п. п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Сумма
Глина латинская	12,87	48,04	37,12	1,28	0,40	0,15	99,86
Глинозем технический	1,02	1,52	96,96	0,32	0,30	0,74	100,86

В числе испытанных факторов, влияющих на спекание синтетической массы муллитового состава, т. е. с соотношением Al₂O₃ : SiO₂ = 3 : 2,

наибольшее, решающее значение имеет дисперсность глинозема. Это видно из табл. 2, в которой дается сопоставление двух масс одинакового состава (глины латинской 49%, глинозема 51%), но с различной величиной зерен глинозема.

Таблица 2

№ массы	Способ обработки глинозема и составления массы	Характеристика крупности глинозема	Т-ра обжига, в °С	Свойства черепка			
				линейн. усадка в обжиге, в %	объемный вес, в г/см ³	кажущаяся пористость, в %	истинная пористость, в %
2	Масса составлена из смеси сухих порошков исходного глинозема и латинской глины (< 0,5 мм) и несколько переувлажнена. Образцы сформованы после вылеживания и тщательной проминки	Предельный размер 0,15—0,20 мм Преобладающий размер 0,05—0,07 мм	1400	4,2	1,74	44,5	45,5
			1500	6,7	1,86	37,7	41,7
			1600	7,4	1,95	38,0	40,0
11	Масса составлена из смеси суспензии глинозема, полученной 40-часовым мокрым помолом, и глиняного шликера. После тщательного перемешивания и подсушки на гипсе формовались образцы	Предельный размер 0,015—0,020 мм Преобладающей размер около 0,010 мм	1400	6,8	1,88	37,6	41,1
			1500	12,8	2,33	20,6	25,5
			1600	17,0	2,82	0,3	8,8

Обращает на себя внимание высокая интенсивность процесса спекания массы 11 и достижение спекшегося состояния в рассматриваемом температурном интервале. Для характеристики механизма процесса спекания такой тонкодисперсной массы, несомненно связанного с химическим взаимодействием ее компонентов, были проделаны петрографические и рентгенографические исследования черепков*, обожженных при трех температурах. Краткие описания результатов петрографических исследований и данные расшифровки рентгенограмм сведены в табл. 3.

Можно допустить, что результаты рентгенографического исследования показали несколько преувеличенное содержание в черепке муллита и несколько заниженное содержание аморфной фазы. Источником подобной неточности может служить некоторое количество аморфного вещества в использованном эталонном образце муллита.

Однако, независимо от этого, данные табл. 2 и 3 и описания микрошлифов в поляризованном свете дают характеристику происходящих процессов. Очевидно, что образование муллита фактически завершается уже при 1500°, с одновременным почти полным исчезновением корунда из введенного глинозема. Однако образовавшийся синтетический муллит находится в столь тонкодисперсном состоянии, что не обнаруживается микроскопически. Это создает видимую аморфизацию всего поля шлифа. При дальнейшем росте температуры фазовый состав почти не меняется, но благодаря интенсивной соби-

* Петрографические исследования выполнил Б. В. Иванов; рентгенографические — Ю. П. Симанов.

Т-ра обжига муллитовой массы 11 в °С (выдержка всюду 1 час)	Данные рентгенографического исследования (приблизительный фазовый состав, в %),			Краткие данные петрографического исследования
	муллита	ксрунда	аморфного вещества	
1400	около 75	до 20	4—6	При параллельных николях в массе наблюдается множество мелких зерен, представляющих обожженные частицы глинозема (их кристаллизация плохая, состав не ясен; $N=1,71—1,72$). При скрещенных николях наблюдается значительное количество поляризующих частиц, которые следует относить за счет не прореагировавшего глинозема
1500	90—95	4—5	3—5	Масса имеет суммарный показатель преломления от 1,640 до 1,649, что близко к муллиту. Однако при параллельных николях отдельных кристаллов муллита не обнаруживается. Наблюдаются незначительные зернистые остатки обожженного глинозема. При скрещенных николях поле шлифа серое. Масса заметно не поляризует и представляется аморфной
1600	90—95	2—3	3—6	При параллельных николях видно, что масса состоит, в основном, из явно выраженных мелких кристаллов муллита (размером до $0,003 \times 0,021$ мм). Количество стекла незначительно. При скрещенных николях шлиф почти нацело поляризует (рис. 1)

рательной рекристаллизации муллит переходит в видимые кристаллы, целиком заполняющие шлиф.

Весьма быстрое и практически полное спекание черепка в интервале $1500—1600^\circ$ протекает при низком содержании жидкой (аморфной) фазы и в основном определяется указанной собирательной рекристаллизацией муллита.

Следует подчеркнуть, что отсутствие спекания черепка при введении недостаточно дисперсного глинозема зависит от медленности его химического взаимодействия с обожженным глинистым веществом. После обжига при 1500° в тонком шлифе наблюдается еще значительное количество остаточного глинозема в виде исходных сферолитов.

Правда, при более высоких температурах (порядка 1600°) муллитизация и в этом случае доходит до равновесия. Однако, как показал Г. В. Куколев (6), кристаллическая фаза, возникающая при более высоких тем-



Рис. 1. Обжиг при 1600° . $\times 90$. Николи +

пературах и при большем содержании жидкости, не способна в дальнейшем к столь интенсивной рекристаллизации. Именно применением недостаточно дисперсного глинозема следует объяснить, что в упомянутых работах В. В. Гончарова и А. К. Фреберга, даже при температурах 1700—1800°, не были получены удовлетворительно спекшиеся муллитовые черепки.

Весьма высокая усадка (17%), имеющая место при образовании плотного муллитового черепка (спека), и его коробление не позволяют получать крупные синтетические изделия однократным обжигом. Такой спек подлежит измельчению и последующему оформлению в виде изделий уже на какой-либо связке. Независимо от этого, его устойчивость под нагрузкой при высоких температурах представляет интерес как показатель предельно достижимой температуры сохранения строительной прочности огнеупоров из синтезированного «технического» муллита.

Проведенное стандартное испытание показало, что цилиндр из брикетной массы, обожженной при 1600°, обнаруживает: начало размягчения 1570°; 4% сжатия 1640°; 40% сжатия 1770°.

В столь же хорошо обожженных массах, составленных из измельченного брикета и спрессованных на необожженной синтетической связке аналогичного состава, удается приблизиться к указанным предельным показателям.

Лучшие результаты, достигнутые в одной из масс (15% синтетической связки муллитового состава и 85% «шамота» из недожженного муллитового брикета), отвечают началу размягчения 1530°; 4% сжатия 1600° и 40% сжатия 1760°.

Технические свойства подобных же материалов, но спрессованных на глиняной связке, освещены в одной из работ авторов (7). Они также являются высокими, хотя по размягчению под нагрузкой несколько уступают приведенным показателям.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступило
26 VIII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Гончаров и А. Т. Клейнберг, Огнеупоры, № 4, 1192 (1938).
- ² А. К. Фреберг, Тр. Ленингр. хим.-технолог. ин-та, в. 11, 24 (1941).
- ³ П. П. Будников и К. М. Шмуклер, ЖПХ, № 10—11, 1029 (1946).
- ⁴ И. И. Китайгородский и Т. Н. Кешишян, ДАН, 23, № 2 (1939).
- ⁵ В. Б. Крафт и Т. А. Гурвич, Зав. лаборат., № 8, 894 (1935). ⁶ Г. В. Куколев и И. Е. Дудавский, Сб. работ Ин-та огнеупоров (Харьков), в. 45, 3 (1939).
- ⁷ Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский, Огнеупоры, № 12, 537 (1947).