

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. Е. ФИЛОНЕНКО и И. В. ЛАВРОВ

ГЕКСААЛЮМИНАТ ИЗВЕСТИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 1 IV 1949)

В результате исследования, проведенного одним из авторов ранее (1), установлено существование гексаалюмината извести в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Естественным продолжением нашей работы было установление области устойчивости гексаалюмината извести в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, как известно, не обнаруженного Ранкиным и Райтом при изучении условий равновесия в системе.

С этой целью мы подвергли исследованию составы в высокоглиноземистой части системы методом закалки с последующим микроскопическим анализом закаленных проб.

Как известно, составы в этой части системы, при самом резком охлаждении, не удается получить в виде стекол. Однако кристаллы, выделившиеся в период выдержки, в несколько раз превосходят по своим размерам кристаллы, образовавшиеся в процессе охлаждения. Это позволяет с достаточной точностью установить истинную температуру выделения кристаллической фазы из расплава.

Смеси для исследования изготавливались из тонкоизмельченного горного хрусталя, химически чистой окиси кальция (в виде углекислого кальция) и глинозема, суммарное содержание примесей в котором не превышало 0,2%. Глинозем изготавливался из технического гидрата путем перевода последнего в алюминатный раствор и повторного осаждения. Тщательно промытый гидрат прокаливался в течение 1 часа при 1000°. В результате получался высокодисперсный γ -глинозем со светопреломлением, близким к 1,70.

Из тщательно перемешанных смесей прессовались таблетки весом 0,3 г, которые помещались затем на зинтеркорундовую подставку и подвергались экспозиции в горизонтально расположенной трубе печи Таммана. Температура измерялась оптическим пирометром (завода «Пирометр»), раскаленная нить которого наводилась на испытуемый образец. Экспозиция при заданной температуре производилась с точностью $\pm 10^\circ$.

По окончании экспозиции таблетки выталкивались в водяную ванну. Перед экспозицией таблетки нагревались в печи в течение 30—60 мин. при температуре, на 50—100° превышающей температуру экспозиции, для обеспечения возможно более полного реагирования между собой исходных компонентов и однородности получающегося при этом расплава. Мы не считали возможным воспользоваться обычным методом подготовки проб путем неоднократного их сплавления с последующим истиранием, ввиду высокой твердости выделяющихся из расплава корунда и $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и неизбежного в связи с этим загрязнения проб при истирании.

С целью установления поля устойчивости гексаалюмината известны нами были изготовлены смеси, составы которых с интервалом в 5% покрывали всю интересующую нас область расплавов в угле Al_2O_3 системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Затем была определена первичная фаза в каждой из этих смесей, подвергавшихся длительной экспозиции с последующей закалкой при температурах в интервале 1450—1800°.

В результате такого предварительного исследования мы установили приблизительно поле устойчивости $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и положение пятерной точки. На основе этих данных изготовлялись и исследовались новые смеси для уточнения пограничных линий поля до $\pm 1,0\%$ и состава пятерной точки до радиуса 0,5%.

Всего нами было произведено свыше 200 термических опытов с последующим микроскопическим исследованием закаленных проб.

В изученной области тройных смесей обнаружено выделение трех кристаллических фаз: корунда, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Корунд Al_2O_3 кристаллизуется в тригональной системе и выделяется из расплава в виде изометричных

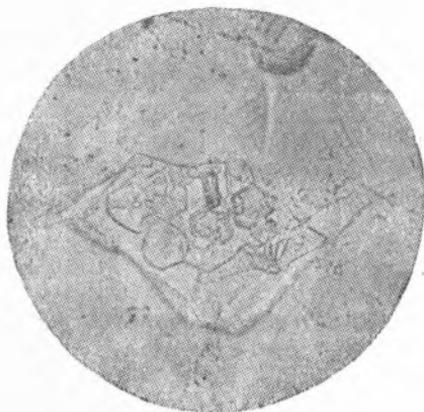


Рис. 1

кристаллов, представляющих собой комбинацию ромбоэдра с базалинакоидом (рис. 1). Оптические свойства корунда: $N_o = 1,768$, $N_e = 1,760$, $N_o - N_e = 0,008$.

Гексаалюминат $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в гексагональной системе и выделяется из расплава в виде шестиугольных пластинок, представляющих собою комбинацию базалинакоида с бипирамидой и реже призмой (рис. 2). Оптические свойства $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$: $N_o = 1,759$, $N_e = 1,752$, $N_o - N_e = 0,007$.

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ выделяется из расплава в виде зерен и пластинок, оптические свойства которых совпадают с таковыми Райта⁽²⁾: $N_e = 1,652$, $N_o = 1,617$, $N_e - N_o = 0,035$ (см. детальнее у Д. С. Белянкина и И. И. Шумило⁽³⁾). Температуры плавления различных составов внутри поля гексаалюмината известны представлены в табл. 1.

Приближенные температуры плавления некоторых точек на пограничных кривых были получены нами в результате экстраполяции на основании температур плавления составов внутри поля $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Для уточнения температур плавления вдоль пограничных кривых исследованию подвергались как составы, расположенные в непосредственной близости от пограничных линий, так и составы, лежащие на прямой, проходящей через определяемую точку и точку состава одной из твердых фаз, разделяемых пограничной кривой.

Данные, полученные в результате опытов закалки и последующего микроскопического анализа образцов, представлены в табл. 2.

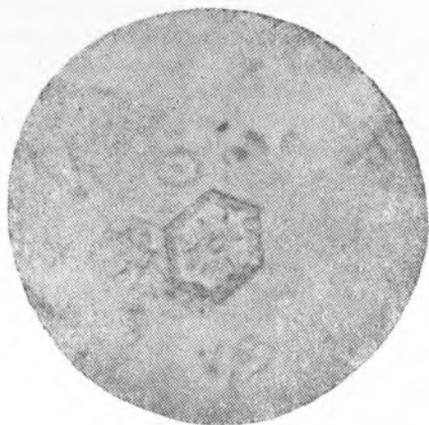


Рис. 2

Для определения температуры плавления пятерной точки мы подвергли исследованию ряд составов, расположенных в полях устойчивости собственных ей трех кристаллических фаз: корунда, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и анортита.

Экспозиции подвергались небольшие пробы (весом не более 0,1 г) смеси, предварительно сплавленной в оптически однородное стекло. Пробы заворачивались в платиновую фольгу и подвешивались на платиновой проволоке в платиновой каскадной печи. Температура контролировалась платино-платино-родиевой термопарой. По окончании экспозиции пережиганием проволоки проба сбрасывалась в водяную ванну.

Данные, полученные в результате опытов закалки и последующего микроскопического анализа образцов, представлены в табл. 3.

Таблица 1
Температура плавления составов в поле $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$

Состав в вес. %			Т. пл. в °С
Al_2O_3	SiO_2	CaO	
45	30	25	1535
50	25	25	1560
55	20	25	1595
55	25	20	1610
60	20	20	1620
60	15	25	1645
65	15	20	1675
70	10	20	1705
75	5	20	1735
80	5	15	1780

Таблица 2

Микроскопический анализ закаленных проб

Состав в вес. %			Т-ра в °С	Время в мин.	Результат микроскопического анализа
Al_2O_3	SiO_2	CaO			

Пограничная кривая между полями $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и корунда

50,0	30,0	20,0	1590	40	Редкие кристаллы корунда в стекле
47,5	30,0	22,5	1555	40	Редкие пластинки $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в стекле
70,0	15,0	15,0	1740	60	Крупные кристаллы корунда на фоне микролитов в стекле
67,5	15,0	17,5	1700	60	Крупные пластинки $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ на фоне микролитов в стекле
75,0	15,0	10,0	1540	60	Корунд в стекле
75,0	15,0	10,0	1530	60	Корунд, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в стекле
75,0	13,0	12,0	1680	90	Крупные кристаллы корунда, микролиты в стекле
75,0	13,0	12,0	1660	90	Корунд, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, микролиты, стекло
85,0	5,0	10,0	1800	120	Корунд, микролиты
85,0	5,0	10,0	1770	120	Корунд, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, микролиты

Пограничная кривая между полями $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

65,0	10,0	25,0	1660	60	Микролиты в стекле
65,0	10,0	25,0	1650	60	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ в стекле
72,5	5,0	22,5	1720	90	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, микролиты в стекле
65,0	10,0	24,5	1640	60	Редкие пластинки $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ с микролитами в стекле
65,0	10,5	24,5	1620	60	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, микролиты в стекле
75,0	5,0	20,0	1700	60	Редкие пластинки $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ на фоне микролитов
75,0	5,0	20,0	1680	60	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ на фоне микролитов

На основе полученных данных пятерная точка, в которой сосуществуют корунд, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и анортит в равновесии с жидкостью и паром, имеет состав: Al_2O_3 $41,0 \pm 0,5\%$, SiO_2 $36,0 \pm 0,5\%$, CaO $23,0 \pm 0,5\%$ и т. пл. $1495 \pm 5^\circ$.

По данным, полученным в результате проведенного исследования, нами составлена концентрационно-температурная диаграмма равновесия угла Al_2O_3 тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 3).

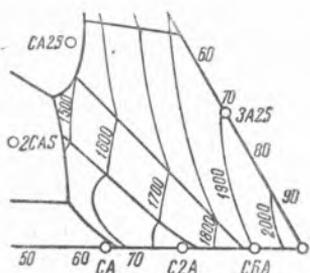


Рис. 3

Рассмотрение диаграммы показывает, что поле $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ граничит с полями устойчивости корунда, анортита, галенита и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Пограничные кривые между полями корунда, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и анортита сходятся в пятерной точке с т. пл. 1495° .

$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ плавится с разложением на корунд и жидкость, фигуративная точка его состава расположена в поле корунда. Реакция $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{корунд} + \text{расплав}$ имеет место при определенных концентрациях (по пограничной кривой) в интервале $1500-1850^\circ$.

Таблица 3

Микроскопический анализ закаленных проб

Состав в вес. %			Т-ра в $^\circ\text{C}$	Время в мин.	Результат микроскопического анализа
Al_2O_3	SiO_2	CaO			
40,0	36,3	23,7	1500	60	Стекло, редкий анортит
40,0	36,3	23,7	1450	60	Анортит, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
40,0	37,5	22,5	1520	60	Стекло, анортит, единичные кристаллы корунда и $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
40,0	37,5	22,5	1500	40	То же, но кристаллов всех трех фаз больше
40,0	37,5	22,5	1490	40	Анортит, корунд, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
42,5	35,0	22,5	1520	60	Единичные кристаллы корунда в стекле
42,5	35,0	22,5	1510	60	Единичные кристаллы корунда и $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в стекле. Отчетливо наблюдается резорбция некоторых кристаллов корунда с образованием $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
42,5	35,0	22,5	1500	60	Корунд, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, анортит в стекле
42,5	35,0	22,5	1490	60	Корунд, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, анортит
40,5	36,5	23,0	1505	40	Корунд и анортит в стекле
40,5	36,5	23,0	1500	40	Корунд, анортит и $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в стекле
40,5	36,5	23,0	1490	40	Корунд, анортит, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, в результате проведенного исследования установлена область устойчивости гексаалюмината извести в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и тем самым уточнена и дополнена высокоглиноземистая часть системы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт абразивов и шлифованья

Поступило
1 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹Н. Е. Филоненко, ДАН, 64, № 4 (1949). ²G. A. Rankin and F. E. Wright, Am. J. Sci., 4, 34, 229 (1915). ³Д. С. Белянкин и И. И. Шумило, Тр. Петрогр. ин-та, в. 13, 241 (1938).