

МИНЕРАЛОГИЯ

Академик Д. С. БЕЛЯНКИН и В. В. ЛАПИН

О ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ В МУЛЛИТОВОМ ОГНЕУПОРЕ

Некоторое время назад переданы были нам для петрографического исследования образцы оригинального муллитового огнеупора, изготовленного по способу инженера А. А. Литvakовского, а именно, путем электроплавки каолиново-бокситовой шихты после введения в нее небольшого количества цирконового концентрата.

Оgneупор этот довольно выгодно зарекомендовал себя как в самом процессе его фабрикации (уменьшение брака), так и в последующей его службе в стекловаренной печи (повышенная стойкость и больший срок службы). Представляло интерес посмотреть, какую же роль играет именно концентрат во всем этом деле.

Первоначальное наше отношение к нему было несколько скептическим ввиду того, что минерал циркон, образующий основное вещество концентрата, обладает и весьма высокой температурой плавления, и чрезвычайной химической стойкостью. Трудно было, таким образом, рассчитывать на действительный переход его в той или иной форме в муллитовый расплав и на дальнейшее влияние его на кристаллизацию этого расплава и на свойства итогового огнеупора.

Когда, однако же, мы ближе ознакомились с химико-минералогическим составом и микроструктурными особенностями предоставленных нам образцов, то сомнения наши довольно быстро рассеялись. Оказалось, что циркон на самом деле отлично усваивается муллитовым расплавом и что в результате выкристаллизовывается отсюда двуокись циркония в виде хорошо образованных скелетов, наполняющих микроструктуру огнеупора.

Всего в нашем распоряжении было три образца, из трех цирконо-муллитовых брусьев Литvakовского, значившихся под номерами: 2187, 2188 и 2190. В табл. 1 сопоставлены валовые химические анализы двух последних из них (проценты весовые).

Таблица 1
Химический состав исследованных муллитовых брусьев*

Оксиды	№ 2188	№ 2190
SiO ₂	22,79	19,44
ZrO ₂	7,72	7,30
TiO ₂	2,41	2,77
Fe ₂ O ₃	0,36	1,41
Al ₂ O ₃	66,67	68,78
CaO	0,37	0,55
MgO	следы	следы
Сумма . .	100,02	100,25

* Аналитик А. Н. Разживина (Институт геологических наук АН СССР).

Соединенная микроскопия препаратов в проходящем (простом и поляризованном) и в отраженном свете выяснила состав их из минералов, перечисленных в табл. 2 (проценты объемные, по подсчету под микроскопом).

Таблица 2

Количественно-минерологический состав изученных муллитовых брусьев

Минералы	№ 2187	№ 2188	№ 2190
Корунд	10	14	25
Муллит	74,5	63	57
Двуокись циркония	4,7	6	6
Карбид (?)	3,3	3	5
Стекло	7,0	14	7
Металл	0,5	следы	следы

Если принять во внимание весьма значительный удельный вес двуокиси циркония по сравнению с остальными минералами огнеупора, то сходимость аналитических и микроскопических цифр по этому минералу следует признать удовлетворительной. Уд. вес. природной двуокиси циркония в виде минерала бадделеита, как известно, равняется 5,7.

Приводим в дальнейшем некоторые необходимые минералогические детали.

1. Муллит во всех исследованных случаях обладал характерным плеохроизмом, от бесцветного до голубого и сильно повышенным против нормы светопреломлением, в вероятной связи с вхождением в его состав окислов титана и железа. Ср. константы: а) нормального муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $N_g = 1,654$, $N_p = 1,642$; б) муллита из образца № 2187 $N_g = 1,678$, $N_p = 1,659$; в) муллита из образца № 2188 $N_g = 1,672$, $N_p = 1,655$.

2. Стекло в проходящем свете слегка буроватое, как это хорошо видно на микрофото рис. 1 (в середине снимка). На микрофото рис. 2, в отраженном свете, отлично выражено выполнение им (темносерое) угловатых промежутков между кристаллами муллита (светлосерые). Светопреломление стекла не вполне постоянное: $N = 1,551$ в среднем в препарате № 2187, $N = 1,533$ в препарате № 2188.

Судя, тем не менее, по этим величинам и в соответствии с данными табл. 1 и 2, стекло это должно быть, вообще говоря, относительно богато кремнекислотой во всяком случае, по сравнению с муллитом.

3. Двуокись циркония, как представлено на рис. 1 в проходящем свете, образует цепочки и веточки из сильно рельефных кристаллитов бипирамидально-октаэдрического облика, двупреломляющих при скрещенных николях микроскопа. Светопреломление: как N_g , так и N_p , одинаково выше 2,00, что хорошо отвечает бадделеиту ($N_g = 2,20$, $N_p = 2,13$). В отраженном свете минерал ярко белый. Характерна приуроченность кристаллизации его к стеклу и к краевым участкам муллитовых выделений.

4. То, что условно названо выше карбидом, образует чрезвычайно мелкие пластиночки, черные в проходящем свете (см. в стекле рис. 1). В наиболее тонких из них при сильных увеличениях, до $\times 800$, удалось установить полупрозрачность, плеохроизм в серовато-бурых тонах и

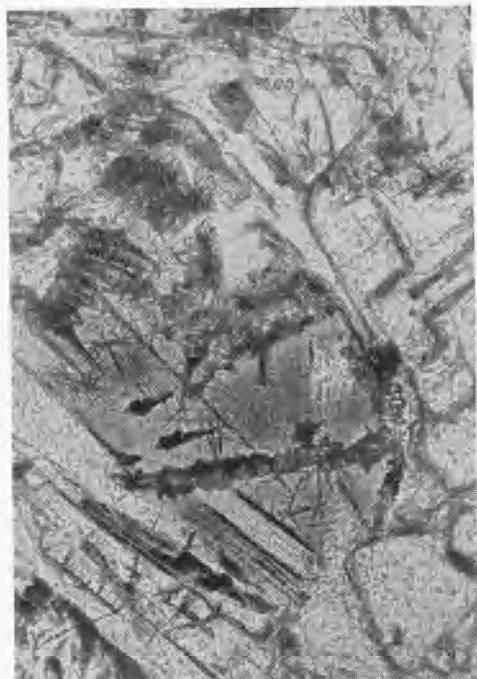


Рис. 1. Микрофото образца № 2188 в проходящем свете, при одном николе. $\times 150$

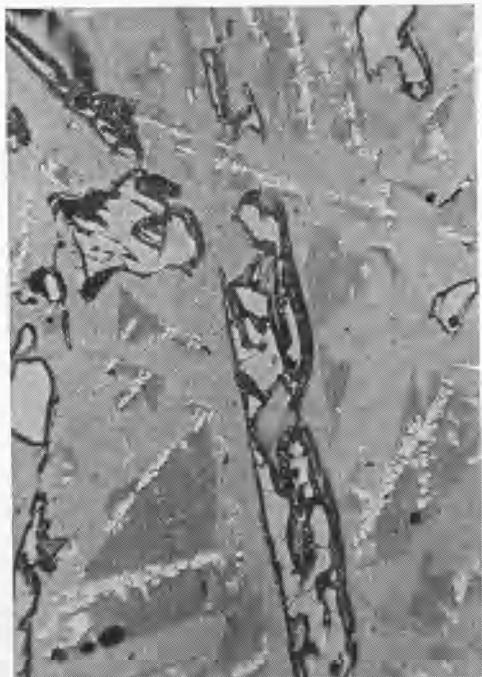


Рис. 2. То же, в отраженном свете. Выбрано место, богатое стеклом. $\times 83$

яркую синюю или малиновую интерференционную окраску. На микрофото в отраженном свете мы относим к нашему условному карбиду мелкую сырь, ярко белую подобно двуокиси циркония (не вышла на рис. 2).

5. Корунд во всех исследованных нами случаях обнаруживал обычную его оптику, но обращала на себя внимание своеобразная его морфология: кристаллы и обломки кристаллов, резорбированные в краях. Общее впечатление такое, что корунд выделялся первым из шихты, при максимально высоких температурах, а в дальнейшем, при остывании расплава, он терял равновесие с этим последним и реагировал с ним.

Подводя итоги небольшому нашему исследованию, мы находим, что, с одной стороны, двуокись циркония, входя в микроструктуру муллитового огнеупора, действительно может улучшать его свойства, наподобие тридимитовых скелетов в случае динаса, но, с другой стороны, структура эта в настоящем ее виде, даже и при наличии циркониевой двуокиси, остается недостаточно однородной. Необходимы, таким образом, дальнейшие исследовательские усилия для выравнивания ее в интересах максимальной качественности муллитовых брусьев.

Поступило
22 V 1950