

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. С. БЕРЕЖНОЙ и Л. И. КАРЯКИН

ОБРАЗОВАНИЕ КОРДИЕРИТА ПРИ РЕАКЦИЯХ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 26 IX 1950.)

В последнее время, ввиду низкого коэффициента термического расширения ($0,23 \cdot 10^{-5}$) и доступности исходных материалов, кордиерит ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) приобрел очень большое значение в керамике.

Хотя это соединение и получалось многократно путем реакций в твердой фазе, но до сего времени не было произведено систематического сопоставления хода реакций образования кордиерита из различных исходных материалов.

В качестве последних мы применили мурманский кварц (99,5% SiO_2), глинозем (99,4% Al_2O_3) и окись магния (98,1% MgO), а также синтетически полученные вещества. Кроме того, в некоторых случаях в шихту вводились и материалы естественного происхождения. Все эти вещества измельчались до величины зерен 0,1 мм, а затем смешивались в соответствующих кордиериту пропорциях. Из полученных смесей прессовались под давлением 500 кг/см² цилиндрические образцы, которые и подвергались обжигу в криптоловой печи. Скорость подъема температуры составляла около 250° в час. Продолжительность выдержки при максимальной температуре каждого обжига 2 часа.

Определение свободной окиси магния производилось с помощью общеизвестного метода выщелачивания кипящим 15% раствором хлористого аммония, а форстерита — 15% соляной кислотой при 80°. Кроме того, применялось микроскопическое исследование полученных образцов, а для контроля и рентгеновское (И. Е. Дудавский).

Нами было изучено образование кордиерита в следующих смесях:

- 1) из свободных окислов (MgO , Al_2O_3 , SiO_2) (рис. 1, 1);
- 2) из форстерита и прокаленного каолина (просьяновского) (рис. 1, 2);
- 3) из шпинели и кварца (рис. 1, 3);
- 4) из окиси магния, кварца и прокаленного каолина (рис. 1, 4);
- 5) из талька и каолина (рис. 1, 5);
- 6) из серпентина и каолина (рис. 1, 6);
- 7) из форстерита и глинозема (в этом случае, кроме кордиерита, должна была образоваться также и шпинель).

В большинстве случаев смешивание исходных компонентов производилось как без увлажнения, так и путем «мокрого» помола с увлажнением материала.

Полученные нами результаты исследования образования кордиерита в твердой фазе позволяют сделать следующие заключения.

Первичным продуктом реакции в смеси окислов магния, алюминия и кварца является шпинель, скорость образования которой наибольшая. Шпинель обладала нормальными параметрами решетки и оптическими константами. Ее образование в начальных стадиях реакции

легче всего было обнаружить рентгенографически (ввиду малых размеров кристаллов). При более высоких температурах (порядка 1000°) образуется небольшое количество форстерита, который можно обнаружить почти исключительно с помощью избирательного растворения. Кордиерит в этом случае является, главным образом, продуктом реакции кремнезема со шпинелью по схеме:



и притом без образования каких-либо других промежуточных продуктов. Этот вывод подтвердился и из непосредственного изучения фазового состава образцов, изготовленных из шпинели и кварца.

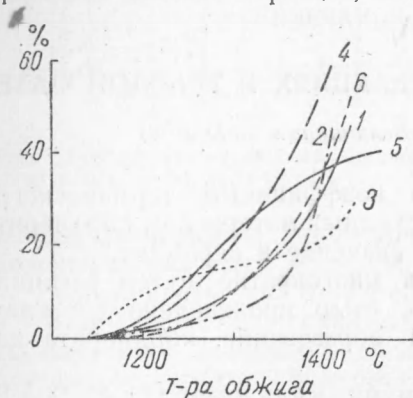


Рис. 1. Образование кордиерита (кривые 1—6) по микроскопическим определениям (обозначения кривых см. в тексте)

Кордиерит образуется с малой скоростью и притом практически лишь при температурах не ниже 1200—1250°. Первые признаки образования кордиерита были констатированы с помощью рентгеновского метода при 1150° и 2-часовой выдержке.

Скорость образования кордиерита одного порядка, но несколько меньше скорости образования форстерита. Небольшое количество (порядка 1—2%) форстерита присутствовало в препаратах, изготовленных из окислов. Предварительный «мокрый» помол (с увлажнением компонентов) способствует увеличению скорости реакции образования первичного продукта (шпинели), но не кордиерита.

В образцах из смеси глинозема и форстерита (60% Al_2O_3 и 40% Mg_2SiO_4) наблюдалась энергичная реакция уже при 1000—1100°, которую особенно легко было проследить с помощью избирательного растворения форстерита. При этом в качестве продуктов реакции наблюдалась шпинель с $N = 1,718 \pm 0,002$ и, в начальных стадиях, метасиликат магния (энстатит) с $N_g = 1,666 \pm 0,002$ и $N_p = 1,652$. С повышением температуры обжига количество MgSiO_3 уменьшается, а при 1400° это соединение исчезает вовсе. Вместо кордиерита в данном случае наблюдалось образование стекла с показателем светопреломления от 1,525 до 1,561, в котором изредка присутствует муллит в виде мельчайших иголочек. Это стекло, видимо, близко по составу к кордиеритовому.

Для кордиеритового стекла мы нашли такие константы: уд. вес 2,32, коэффициент термического расширения (линейного) $0,7 \cdot 10^{-5}$ и показатель светопреломления 1,550. Повышенный коэффициент термического расширения этого стекла указывает на целесообразность его наличия в керамических изделиях вместо кристаллического кордиерита.

Из наших опытов следует, что при температурах до 1250° наибольшая скорость образования кордиерита была в случае реакции шпинели с кремнеземом.

Из метасиликата магния (в образцах из прокаленного талька) и каолина кордиерит образуется легко, но лишь при более высоких температурах, чем из шпинели и кремнезема. Скорость образования кордиерита в этом случае приблизительно такая же, как и при образовании его из каолина в смеси с окисью магния и кварца.

Скорость образования кордиерита в смеси каолина и серпентина практически такая же, как и при замене последнего компонента

форстеритом. Увеличения скорости образования кордиерита в присутствии примесей окислов железа мы не наблюдали. Эти выводы иллюстрируются рис. 1.

Синтезированный нами кордиерит обладал следующими оптическими константами: $N_g = 1,523$, $N_p = 1,520 \pm 0,002$ для чистых препаратов и $N_g = 1,525$, $N_p = 1,520$ для препаратов с примесями окислов железа.

Скорость образования кордиерита и муллита (содержание последнего определялось с помощью известного метода избирательного растворения несвязанного кремнезема в плавиковой кислоте) характеризуется следующими средними данными (в %):

Т-ра в °С	Образовалось	
	кордиерита	муллита
1200	3	3,5
1300	14	3,7
1400	30	6,0
1500	—	55,8
1600	—	65,2
1700	—	77,2

Из рис. 2 видно, что скорость образования кордиерита в твердой фазе меньше, чем шпинели (1) и форстерита (2), но больше муллита. Только в случае наличия глинозема скорость образования форстерита, неустойчивого при этом, становится близкой кордиериту.

Скорость собирательной рекристаллизации кордиерита характеризуется следующими средними величинами его зерен в наших образцах:

Т-ра обжига в °С	Средн. величина зерен кордиерита в м
1200	1
1300	3
1400	22

Несмотря на довольно значительную скорость собирательной рекристаллизации, связанную с невысокой температурой плавления кордиерита (1460°), спекаемость кордиеритовых брикетов является аномально задержанной, как и в случае монтичеллита. Кордиеритовые брикеты спекаются лишь при температурах, близких к температуре плавления кордиерита.

Таким образом, кордиеритовая керамика должна обжигаться при строго определенной температуре, а именно в интервале 1300–1350°. При более низкой температуре кордиерит практически не образуется в достаточных количествах и не происходит надлежащего спекания изделий, а при более высоких температурах будет происходить образование стекла, которое не обладает столь низким коэффициентом термического расширения, как кордиерит. Поэтому не сможет быть получена и надлежащая термостойкость керамических изделий.

Наличие примесей (щелочи, окись кальция) еще более суживает этот интервал температур обжига кордиеритовой керамики и несколько понижает абсолютные значения такового.

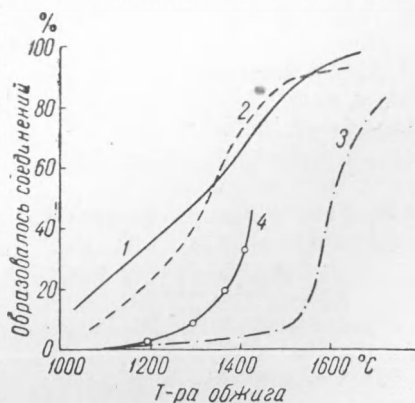


рис. 2. Образование соединений в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ в твердой фазе по реакциям: 1 — $MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$; 2 — $2MgO + SiO_2$ (кварц) $\rightarrow Mg_2SiO_4$; 3 — $3Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow Al_6Si_2O_{13}$; 4 — $2MgO + 2Al_2O_3 + 5SiO_2 \rightarrow Mg_2Al_4Si_5O_{18}$

Поскольку наличие кордиеритового стекла нецелесообразно, как показывают результаты наших экспериментов, следует избегать синтеза кордиерита из форстерита и глинозема. Наилучшие результаты, с технической точки зрения, могут быть получены при синтезе кордиерита из каолина (или глины) и какого-либо силиката магния (например, терпентина или талька). В этом случае обеспечивается и наилучшая спекаемость кордиеритовой керамики.

Следует отметить, что и при образовании другого алюмосиликата магния — сапфирина, подобно кордиериту, как известно, в качестве первичного продукта образуется шпинель, а затем только сапфирин.

Таким образом, при любых соотношениях окислов в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при реакциях в твердой фазе всегда образуется сначала шпинель, а затем только (при температурах порядка $1200 - 1400^\circ$) образуется алюмосиликат магния — кордиерит или сапфирин, в зависимости от состава исходной смеси.

Поступило
17 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Бережной и В. М. Цынкина, Сборн. матер. по вопросам огнеупорн. пром., № 2, 38, М., 1940. ² А. С. Бережной, ЖПХ, 13, 800 (1940).