

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 ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) 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  $500 \text{ кГ/см}^2$  цилиндрические образцы, которые и подвергались обжигу в криптолевой печи. Скорость подъема температуры составляла около  $250^\circ$  в час. Продолжительность выдержки при максимальной температуре каждого обжига 2 часа.

Определение свободной окиси магния производилось с помощью общезвестного метода выщелачивания кипящим 15% раствором хлористого аммония, а форстерита — 15% соляной кислотой при  $80^\circ$ . 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 (просяновского) (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.

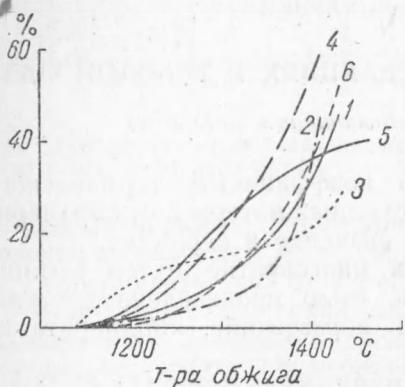


Рис. 1. Образование кордиерита (кривые 1—6) по микроскопическим определениям (обозначения кривых см. в тексте)

В образцах из смеси глинозема и форстерита ( $60\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  и  $40\% \text{ Mg}_2\text{SiO}_4$ ) наблюдалась энергичная реакция уже при  $1000-1100^\circ$ , 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 образцов количество  $\text{MgSiO}_3$  уменьшается, а при  $1400^\circ$  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, повидимому, 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  $1250^\circ$  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

кордиерит образуется с малой скоростью и притом практически лишь при температурах не ниже  $1200-1250^\circ$ . Первые признаки образования кордиерита были констатированы с помощью рентгеновского метода при  $1150^\circ$  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.

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 °C	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 °C	Средн. величина зерен кордиерита в $\mu$
1200	1
1300	3
1400	22

Несмотря на довольно значительную рекристаллизацию, связанную с невысокой температурой плавления кордиерита ( $1460^\circ$ ), 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  $1300 - 1350^\circ$ . 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.

скорость собирательной температурой плавления

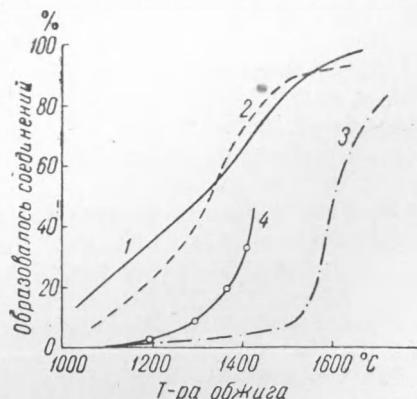


Рис. 2. Образование соединений в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  в твердой фазе по реакциям:  
 1 —  $MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$ ;  
 2 —  $2MgO + SiO_2$  (кварц)  $\rightarrow Mg_2SiO_4$ ; 3 —  $3Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow Al_6Si_2O_{13}$ ; 4 —  $2MgO + 2Al_2O_3 + 5SiO_2 \rightarrow Mg_2Al_4Si_5O_{18}$

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 — сапфира, подобно кордиериту, как известно, в качестве первичного продукта образуется шпинель, а затем только сапфирин.

Таким образом, при любых соотношениях окислов в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  при реакциях в твердой фазе всегда образуется сначала шпинель, а затем только (при температурах порядка 1200—1400°) образуется алюмосиликат магния — кордиерит или сапфирин, в зависимости от состава исходной смеси.

Поступило  
17 VII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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