

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Е. В. ЕРМОЛАЕВА и Л. И. КАРЯКИН

**ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРИКЛАЗА И НЕКОТОРЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ
СИЛИКАТОВ ИЗ ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗЫ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 7 II 1951)

При нагревании в криптоловой печи магнезитового тигля, вставленного в магнезитовый стакан, являющийся жаровой трубой печи, в зазоре между стаканом и тиглем наблюдалось образование белого порошкообразного налета и длинных игол.

Под бинокляром видно, что иглы эти бесцветные, прозрачные, тонкие, длиной до 12 мм; переплетаются они между собою во всевозможных направлениях. Иногда можно наблюдать, как от длинной иглы под прямыми углами в сторону от нее отходят боковые иголки (см. рис. 1, 1). Последние на некотором расстоянии снова неоднократно изгибаются, также под прямыми углами, и, срастаясь между собою, образуют правильной геометрической формы каркас в виде прямоугольников.

Ближе к стенке стакана описанные иголки как бы пронизывают белые шарики, размер которых колеблется от 0,02 до 0,1 мм (см. рис. 1, 2). По мере приближения к стенке стакана количество таких шариков все увеличивается, а расстояние между ними уменьшается и, наконец, шарики эти, соприкасаясь между собою, образуют четкообразные стержни длиной до 2 мм. Стержни эти состоят из шариков одинакового размера и заканчиваются крупным шариком, диаметр которого превышает остальные в 2—3 раза. Иногда ряд таких четкообразных стержней прикреплен основанием к одной точке, образуя 3—4—6- и более лучевые агрегаты. В таких случаях размер шариков увеличивается от основания к вершине.

Под микроскопом бесцветные иглы изотропны. Толщина их колеблется от 0,003 до 0,045 мм. Изредка внутри крупных иголок видны изолированные друг от друга кубической формы кристаллы. Грани последних расположены под углом в 45° по отношению удлинения игол. Показатель преломления игол равен 1,736. Принадлежат они периклазу (MgO).

На некоторых иголочках периклаза расположены, как бы по винтовой линии, отдельные толстотаблитчатые или короткопризматические кристаллы. Иногда такие кристаллы располагаются вокруг игол во все стороны, но лежат они в одной плоскости, образуя радиально-лучистые агрегаты в виде розетки (см. рис. 1, 3а). Чаше же такие кристаллы прикреплены к иглам периклаза в виде узкого кольца и расположены они своими вытянутыми частями во все стороны (см. рис. 1, 3б), образуя вышеописанные белые шарики (см. рис. 1, 2). Свободные части таких таблитчатых кристаллов имеют правильные геометрические очертания, ближе к основанию толщина кристаллов уменьшается и грани их становятся неровными, как бы корродированными.

Все вышеописанные кристаллы анизотропны и часто оплавлены. Одни из них обладают прямым погасанием и показателями преломления

$N_o = 1,669 \pm 0,002$, $N_p = 1,638 \pm 0,002$; принадлежат они форстериту (Mg_2SiO_4). Другие имеют косое угасание под углами $20-22^\circ$, положительный знак главной зоны, показатели преломления $N_o = 1,658 \pm 0,002$, $N_p = 1,652 \pm 0,002$ и низкое двойное лучепреломление; принадлежат они клиноэнстатиту ($MgSiO_3$). Иногда в них наблюдается спайность по призме (100) и изредка видны полисинтетические двойники. Вдоль трещин спайности обычно видно выделение стекловидного вещества. Количество форстерита и клиноэнстатита примерно равное. Наблюдается преобладание форстерита ближе к основанию налета, а клиноэнстатита к средней его части.

Химический и фазовый состав описанного налета (игол и шариков) приведен в табл. 1.

Таблица 1
Химический и фазовый состав налета в %

| | Вес. колич. | Мол. соотнош. | Форстерит | Клино-энстатит | Периклаз | Стекло-видное вещество |
|--|-------------|---------------|-----------|----------------|----------|------------------------|
| SiO ₂ | 11,30 | 188 | 5,30 | 6,00 | — | — |
| Al ₂ O ₃ +TiO ₂ | 0,76 | 007 | — | — | — | 0,76 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,24 | 007 | — | — | 0,24 | — |
| CaO | 0,25 | 005 | — | — | — | 0,25 |
| MgO | 86,90 | 2155 | 6,89 | 3,96 | 76,05 | — |
| П.п.п. | 0,50 | — | — | — | — | — |
| Сумма | 99,95 | — | 12,19 | 9,96 | 76,29 | 1,01 |

Из приведенных данных видно, что MgO и SiO₂ составляют 98,2% всей массы налета, что удовлетворительно увязывается с фазовым составом, определенным под микроскопом. CaO и Al₂O₃ + TiO₂ входят в состав стекловидного вещества. Не исключена возможность, как показала исследования Д. П. Григорьева (1), что CaO может изоморфно замещать MgO в силикатах.

Как магнетитовый тигель, так и магнетитовый стакан изготовлялись из одной и той же шихты и обжигались при одной и той же температуре. Однако внешний осмотр стакана и тигля показал, что на стенках тигля нет заметных изменений, тогда как внешняя стенка стакана, соприкасающаяся с криптолом, начала разрушаться. Это наблюдение подтверждается также и тем, что, при замене магнетитового стакана корундовым и наличии магнетитового тигля, в зазоре между стаканом и тиглем никаких новообразований не наблюдалось. Все это указывает на то, что разрушается только внешняя стенка магнетитового стакана, прилегающая к раскаленному криптолу. Стенка эта имеет серую окраску и неровную корродированную поверхность.

С целью выяснения характера разрушения магнетитового стакана из него был изготовлен ряд шлифов до и после его службы. Шлифы изучались под микроскопом, результаты исследования приведены ниже.

До службы магнетитовый стакан имел желтовато-оранжевую окраску и состоял из зерен периклаза и силикатов. Периклаз (MgO) присутствует в виде изометрических, изотропных, бесцветных, местами буроватых зерен. Последние обладают несколько повышенным показателем преломления $1,740 \pm 0,002$, что указывает на наличие в них окислов железа (2). Размер зерен колеблется от 0,01 до 0,12 мм. В значительно меньшем количестве присутствуют форстерит и монтичеллит, обладающие нормальными показателями преломления: форстерит $N_o = 1,668 \pm 0,002$, $N_p = 1,638 \pm 0,002$; монтичеллит $N_p = 1,652 \pm 0,002$; $N_p = 1,640 \pm 0,002$. Поры в небольшом количестве, изометрические, неправильной формы, размером от 0,03 до 0,4 мм.

Химический и фазовый состав описываемого стакана до службы приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический и фазовый состав магнезитового стакана в %

| | Вес. колич. | Мол. соотнош. | Монтчеллит | Форстерит | Периклаз | Стекло-видное вещество |
|--|-------------|---------------|------------|-----------|----------|------------------------|
| SiO ₂ | 4,80 | 078 | 2,14 | 2,56 | — | — |
| Al ₂ O ₃ +TiO ₂ | 2,53 | 025 | — | — | — | 2,53 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,15 | 030 | — | — | 2,15 | — |
| CaO | 2,00 | 036 | 2,00 | — | — | — |
| MgO | 88,45 | 2263 | 1,40 | 3,33 | 83,82 | — |
| R ₂ O | 0,14 | 002 | — | — | — | 0,14 |
| П.п.п. | 0,24 | — | — | — | — | — |
| Сумма | 100,31 | — | 5,54 | 5,89 | 85,97 | 2,67 |

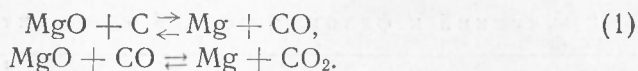
Сравнение химического состава магнезитового стакана (см. табл. 2) с химическим составом «налета» (см. табл. 1) показывает, что в «налете» резко возрастает количество SiO₂, а количество остальных окислов, в первую очередь CaO, Fe₂O₃ и Al₂O₃, уменьшается.

После службы внутренняя часть стенки стакана имеет такой же фазовый состав, как и стакан до службы. В шлифах можно наблюдать постепенное изменение фазового состава от внутренней к внешней стенке стакана. Эти изменения выражаются в следующем: буроватые зерна периклаза обесцветились вследствие восстановления окислов железа, уменьшилась пористость, часть пор заполнилась бесцветным стекловидным веществом, а зерна монтчеллита вокруг таких «бывших» пор исчезли. По мере продвижения к внешней стенке стакана размер зерен периклаза увеличивается и достигает 0,25 мм, в них появляются трещины спайности по кубу (100). Количество силикатов постепенно уменьшается, а пористость увеличивается. Наконец, силикаты совсем исчезают, а в порах видны мельчайшие чешуйки графита.

Иглы периклаза и кристаллы силикатов образуются в зазоре между магнезитовым стаканом и тиглем на их стенках также и тогда, когда тигель сделан не из магнезита, а из корунда или из графита. В этом случае совершенно очевидно, что периклаз и силикаты могут появляться на стенках тигля только из газовой фазы. С другой стороны, при нагревании магнезитового стакана пустого, без помещенного в него тигля, на стенках стакана не наблюдается никаких новообразований даже в том случае, когда температура внутри стакана достигала 1700°. Если же внутри магнезитового стакана находился тигель, то в зазоре между ними, как уже указывалось выше, появляются новообразования уже при температуре 1500°. Это означает, что новообразования не вырастают из нагреваемой твердой фазы, как это предполагалось при спекании NaCl С. В. Стародубцевым и Н. И. Тимохиной⁽³⁾, где нагревались близкоотстоящие пластинки каменной соли и наблюдалось образование игольчатых мостиков между ними. Иглы периклаза и кристаллы силикатов осаждались из газообразной фазы при достаточной упругости паров испарившегося вещества, что обеспечивалось малым объемом пространства между стенками тигля и стакана.

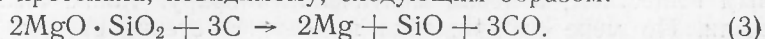
Из всего изложенного видно, что иглы периклаза и находящиеся на них кристаллы форстерита и клиноэнстатита образовались из газообразной фазы, из продуктов разрушения внешней стенки магнезитового стакана, прилегающей к раскаленному криптолу. Температура здесь достигала 1850°, а среда была восстановительная. В этих условиях углерод обладает большим сродством к кислороду, чем металлы, а упругость

диссоциации его окиси (СО) ниже упругости диссоциации окислов металлов, следовательно, углерод будет отнимать у них кислород (4). Периклаз магнетитового стакана при действии С и СО восстанавливается:



Ввиду того что температура, при которой происходило восстановление магния, была высокая (1850°), т. е. выше температуры его кипения (1107°), магний в момент восстановления получался в газообразном состоянии. В таком виде магний проникал в зазор между магнетитовым стаканом и тиглем. Температура здесь, как показали измерения, на 200° ниже температуры внешней стенки стакана; вследствие этого магний, находившийся в газообразном состоянии, проникая в зазор между стаканом и тиглем, окислялся там, так как вследствие понижения температуры указанные выше реакции (1) и (2) здесь идут в обратном направлении. Окисляясь, магний отлагался в зазоре между тиглем и стаканом в виде описанных выше тонких иголок периклаза. Возможно, что росту последних способствовало наличие углерода, так как, например, известно, что удлиненные игольчатые кристаллы карбида кремния образуются при избытке углерода (4).

Находящиеся в магнетитовом стакане силикаты монтичеллит и форстерит в процессе службы вели себя по-разному. Монтичеллит, температура инконгруэнтного плавления которого (1498°) значительно ниже температуры внешней стенки стакана, расплавлялся (6), переходил в стекловидное вещество, которое мигрировало в глубь стенки стакана и отлагалось там в порах. Форстерит, температура плавления которого (1890°) выше температуры внешней стенки стакана, не плавился, а входящие в его состав окислы при действии углерода восстанавливались. Реакция восстановления протекала, по видимому, следующим образом:



Не исключена возможность, что восстановлению кремния способствовало также наличие металлического магния (5). Магний и окись кремния, образовавшиеся при разрушении магнетитового стакана, в газообразном состоянии проникали в зазор между магнетитовым стаканом и тиглем, где окислялись и соединялись между собою, вследствие этого здесь образовался форстерит, а в дальнейшем при остывании печи и клиноэнстатит.

Образование MgO из газообразной фазы имеет широкое распространение в заводской практике, например при обжиге магнетита, налеты на стенках печей и пр. Газообразные продукты восстановления SiO₂, в том числе SiO, получающиеся при службе огнеупоров и металлургических процессов, описаны многими авторами (7-15).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт огнеупоров

Поступило
1 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. П. Григорьев, Сборн. памяти А. Е. Ферсмана, изд. АН СССР, 1946.
² Д. С. Белянкин, Тр. Петрограф. ин-та АН СССР, в. 13 (1938). ³ С. В. Стародубцев и Н. И. Тимохина, ДАН, 62, № 5 (1948). ⁴ М. В. Каменцов, Искусственные абразивные материалы, М., 1950. ⁵ Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц и Б. С. Гуляницкий, Металлургия магния, М., 1950. ⁶ Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов и В. В. Лапин, Физико-химические системы силикатной технологии, 1949. ⁷ Д. С. Белянкин и А. М. Виноградова, Тр. Петрограф. ин-та АН СССР, в. 7—8 (1936). ⁸ Я. В. Дашевский и С. М. Хитрин, Сталь, № 10 (1948). ⁹ А. Н. Новиков, ЖПХ, 20, № 5 (1947). ¹⁰ И. С. Кайнарский, Сталь, № 10 (1949). ¹¹ И. С. Кайнарский и Л. И. Карякин, ДАН, 66, № 6 (1949). ¹² П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, ДАН, 67, № 6 (1949). ¹³ П. В. Гельд, А. И. Холодов и Н. Н. Буйнов, ДАН, 70, № 4 (1950). ¹⁴ П. В. Гельд и О. А. Есин, ДАН, 70, № 3 (1950). ¹⁵ М. С. Белецкий и М. Б. Рапопорт, ДАН, 72, № 4 (1950).

К статье Л. Н. Гусевой и
Е. С. Макарова, стр. 615

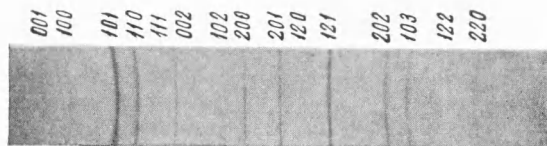
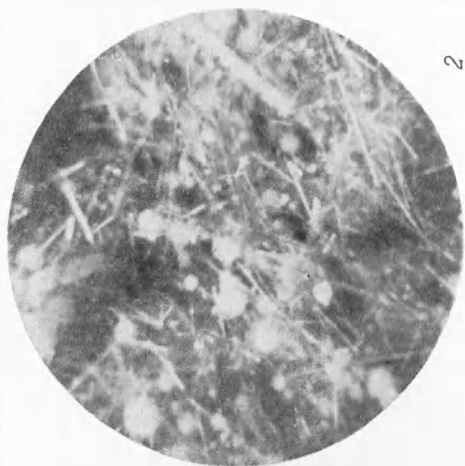


Рис. 2. Рентгенограмма
сплава с 60,6 ат. % Ni,
закаленного от 1340°,
 λ Co K_{α}



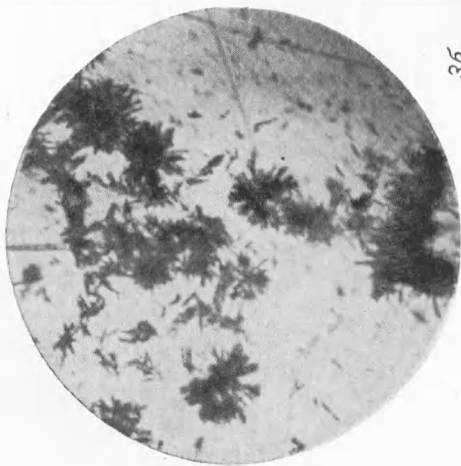
1



2



3а



3б

Рис. 1. 1—периклаз в виде тонких игол. Николь 1. $\times 80$. Репрод. 7:8. 2—иглы периклаза, пронизывающие белые шарики, состоящие из форстерита и клиноэнстатита. Свет простой. $\times 15$. Репрод. 7:8. 3а и 3б — иглы периклаза с расположенными на них кристаллами форстерита и клиноэнстатита Николь 1. $\times 80$. Репрод. 7:8