

Н. А. ТОРОПОВ и Ф. Я. ГАЛАХОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СИСТЕМЕ  $Al_2O_3-SiO_2$

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 12 III 1951)

Общепринятый в настоящее время вариант диаграммы состояния двухкомпонентной системы  $Al_2O_3-SiO_2$  был опубликован Боуэном и Грейгом (1). Этими авторами окончательно установлен состав бинарного соединения системы  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  — муллита. Однако первые сведения об этой фазе приводятся еще в работах В. И. Вернадского (2) и П. А. Земятченского (3). По диаграмме муллит при  $1810^\circ$  плавится с разложением на корунд и жидкость.

Значение системы  $Al_2O_3-SiO_2$  весьма велико. Она определяет свойства муллита, входящего в состав различных огнеупоров и других алюмосиликатных керамических масс. Кроме того, являясь составной частью трехкомпонентных алюмосиликатных систем, она определяет на соответствующих тройных диаграммах начало пограничной линии между полями корунда и муллита.

При изучении системы  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$  мы обнаружили определенное несоответствие между расположением пограничной кривой между полями корунда и муллита и тем, которое должно соответствовать диаграмме состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2$ . Поэтому возникла необходимость проверки этой системы в области с высоким содержанием глинозема.

Для изучения фазовых равновесий при температуре до  $2000^\circ$  одним из нас (Ф. Я. Галахов) была сконструирована простейшая вакуумная микропечь с вольфрамовым нагревателем. Характерной особенностью работы этой микропечи является то, что образец при разогревании покрывается пленкой металлического вольфрама, препятствующей улетучиванию окислов из препарата. Последняя образуется конденсацией и восстановлением  $WO_3$ . Испарение окислов в вакууме, а также и при нормальном давлении при высоких температурах может повлечь изменение состава нагреваемого материала, что предотвращается образованием вольфрамовой пленки. Возможность частичного улетучивания одного из компонентов (кремнезема) при нагревании и привела к предположению о возможной причине несоответствия наших результатов с диаграммой Боуэна и Грейга.

В опытах названных авторов нагревание производилось в иридиевой печи при нормальном давлении. Препараты были без защитной пленки и таким образом создавалась возможность частичного улетучивания кремнезема. Очевидно, что и при весьма незначительной потере  $SiO_2$  препаратом, имеющим первоначальный состав муллита, избыточный глинозем должен образовать корунд, что и вызвало представление о плавлении муллита с разложением, зафиксированное на диаграмме состояния. В действительности же в процессе нагревания

имеет место изменение состава пробы, но отсутствие химических анализов проб не позволило выяснить действительных условий равновесия.

Предпринятая проверка диаграммы  $Al_2O_3 - SiO_2$  имела целью подтвердить на опыте все эти сделанные нами предположения.

Были проанализированы три пробы: одна из них исходная, сплавленная в электрической дуге; другая подвергалась нагреванию при  $1890^\circ$  в течение 13 мин. в чехле из вольфрама; третья нагревалась в тех же условиях, но была покрыта чехлом неполностью. Такое нагревание пробы с частичным покрытием ее слоем вольфрама достигается путем уменьшения расстояния между пробой и спиралью и замедленным в начальный период подъемом температуры. Результаты анализа следующие:

	$SiO_2$	$Al_2O_3$
Исходная проба . . . . .	28,87%	71,42%
Проба, нагретая в чехле . . . . .	28,53%	—
Проба, нагретая частично без чехла	24,30%	—

Из этих данных видно, что кремнезем действительно испаряется, если поверхность образца остается незащищенной.

Исследование образцов под микроскопом показывало присутствие корунда только в тех иммерсионных препаратах, на которых имелась свободная, не защищенная пленкой вольфрама поверхность.

Весьма интересными оказались шлифы из проб, выдержанных по 10 мин. при  $1890^\circ$ , причем одна из них была полностью покрыта слоем вольфрама, а другая — частично (см. микрофотографии рис. 1). Черная полоска, окаймляющая образец *a*, нагретый в чехле, представляет собой слой вольфрама. Препарат в этом случае состоит только из муллита. На снимке *b*, с пробы без чехла, отчетливо видно образование слоя из зерен корунда; последний образовался на поверхности образца, с которой происходило испарение кремнезема.

На основании химического и микроскопического анализа мы пришли к выводу, что образование корунда происходит только в результате улетучивания кремнезема; тем самым подвергается сомнению представление о плавлении муллита с разложением.

Определение кривой начальной кристаллизации участка двойной диаграммы с содержанием глинозема выше 60% методом закалки было ненадежным, так как кристаллизация расплава идет очень быстро и стабилизировать стеклообразное состояние не удастся. Также ненадежно судить о начале кристаллизации по размерам кристаллов: отличие кристаллов, образованных при быстром охлаждении, от кристаллов, развившихся во время выдержки, очень незначительно. Поэтому для определения кривой плавкости был применен метод определения температуры плавления, разработанный применительно к нашей микроречи. Он состоит в следующем. Кусочек испытуемой пробы помещается в горизонтально установленную вольфрамовую спираль непосредственно на ее витки. Спираль разогревается до начала плавления пробы. Момент плавления фиксируется по потемнению витков, на которых расплавляется образец, и их температура замеряется оптическим пирометром.

На рис. 2 результаты определения температур плавления представлены графически. На диаграмме имеется минимум между муллитом и корундом. Это подтверждает сделанное выше заключение о плавлении муллита без разложения. Общее направление кривой плавкости составов с содержанием  $SiO_2$  менее 50% сходно с кривой начальной кристаллизации на диаграмме Боуэна и Грейга.

Резкое расхождение в области муллита и корунда объясняется различием методов исследования. Метод закалки в этом участке диа-

*К статье Н. А. Торопова и Ф. Я. Галахова, стр. 299*

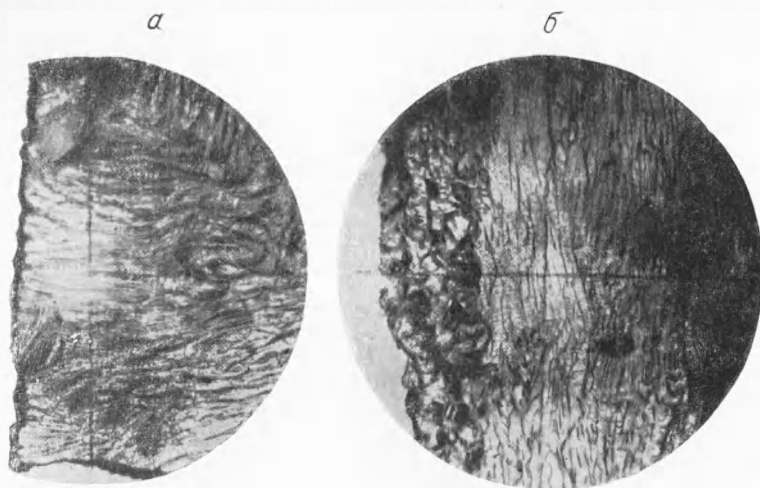


Рис. 1. Микрофотография шлифов муллита, нагретого на  $1890^{\circ}$ .  
*а* — образец с пленкой вольфрама, *б* — образец без пленки вольфрама

*К статье С. С. Воюцкого, А. Д. Зайончковского  
и С. И. Рубиной, стр. 307*



Рис. 1

граммы, как отмечено выше, не дает надежных результатов. Кроме того, на диаграмме Боуэна и Грейга на участке от 57 до 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеется только одна изученная точка, через которую из точки плав-

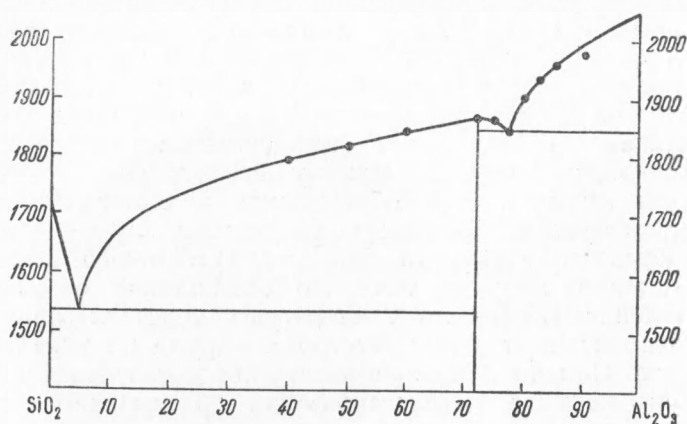


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$

ления корунда и проведена кривая начала кристаллизации. Можно предположить, что ненадежность метода и трудность эксперимента

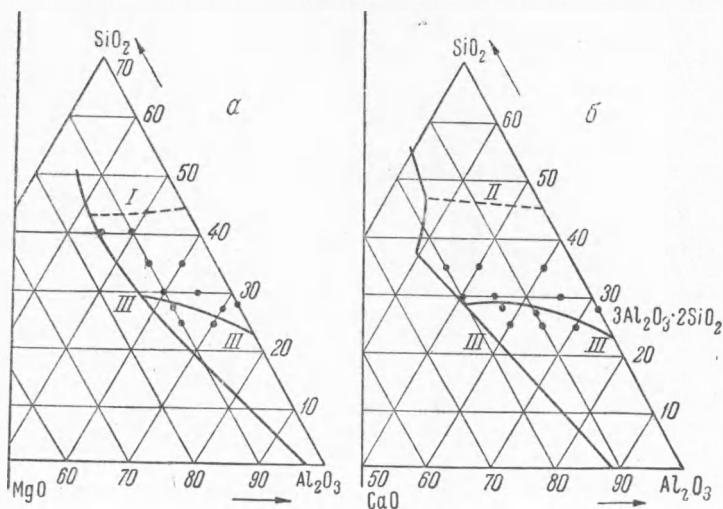


Рис. 3. Участки тройных диаграмм. а —  $\text{MgO}$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{SiO}_2$ , б —  $\text{CaO}$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{SiO}_2$ . I — граница между полями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  по данным Ранкина и Мервина, II — то же по данным Ранкина и Райта, III — то же по данным Института химии силикатов

заставили американских исследователей ограничиться на таком большом участке всего только одной точкой, что явно недостаточно для фиксации 'хода кривой. Таким образом, на основании наших экспериментов, ввиду крайне слабой обоснованности данных Боуэна и Грейга, следует признать существующую диаграмму состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{SiO}_2$  в области муллита не соответствующей действительности. Полученная нами диаграмма хорошо согласуется с установленным характером плавления муллита без разложения.

Проверка новой диаграммы была сделана на тройных системах  $\text{MgO}$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{SiO}_2$  Ранкина и Мервина (4) и  $\text{CaO}$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{SiO}_2$

Ранкина и Райта (<sup>5</sup>). В этих диаграммах граница между полями муллита и корунда проведена в соответствии со старым вариантом двойной диаграммы  $Al_2O_3 - SiO_2$ . На рис. 3 представлены участки соответствующих диаграмм, примыкающие к углу глинозема.

Объективным подтверждением нового представления в плавлении муллита без разложения является работа Боуэра, Гордона и Моора (<sup>6</sup>). Подобно синтезу искусственных рубинов, они получили монокристаллы муллита путем плавления смеси глинозема и кремнезема в кислородно-водородном пламени. Полученные ими бульки муллита 2 см длиной и 1 см толщиной, согласно детальному исследованию, представляли монокристаллы муллита. При обсуждении возможности получения монокристаллов муллита, исходя из диаграммы  $Al_2O_3 - SiO_2$ , авторы объясняют образование муллита без предварительного выделения из расплава кристаллов корунда тем, что охлаждение от температуры полного плавления ( $1940^\circ$ ) до температуры кристаллизации муллита (ниже  $1810^\circ$ ) происходит очень быстро и корунд не успевает закристаллизоваться. Однако с этим объяснением согласиться нельзя, так как склонность корунда к кристаллизации чрезвычайно высока и он непременно кристаллизовался бы, если диаграмма Боуэна и Грейга была бы правильной. Следовательно, получение монокристаллов муллита противоречит диаграмме состояния системы  $Al_2O_3 - SiO_2$  в том виде, как ее дают Боуэн и Грейг. Этот синтез хорошо объясняется предложенной нами диаграммой и подтверждает факт плавления муллита без разложения.

Ввиду неожиданности неоднократно полученных нами результатов, по нашей просьбе в другой лаборатории были проведены аналогичные опыты, которые подтвердили наши выводы.

Поступило  
28 II 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. L. Bowen and J. W. Greig, Journ. Am. Ceram. Soc., 7, 238 (1924).  
<sup>2</sup> В. И. Вернадский, Bull. Soc. fr. Minér., № 13, 256 (1890). <sup>3</sup> П. А. Землячченский, Тр. отд. глиняных материалов КЕПС, Петроград, 1923, стр. 41—48.  
<sup>4</sup> G. Rankin and H. Mervin, Am. Journ. Sci., 45, 301 (1918). <sup>5</sup> Г. Ранкин и Ф. Райт, Тройная система  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ , пер. под ред. Д. С. Белянкина, Л., 1935. <sup>6</sup> W. H. Bawer, J. Gordon and C. H. Moor, Journ. Am. Ceram. Soc., 33, 4, 140 (1950).