

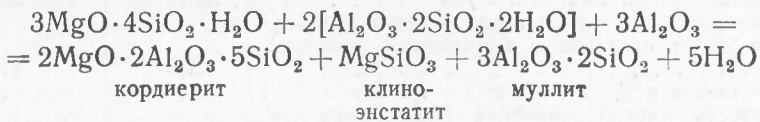
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ, В. Г. АВЕТИКОВ
и А. А. ЗВЯГИЛЬСКИЙ

**К МЕХАНИЗМУ ОБРАЗОВАНИЯ КОРДИЕРИТА
И ЕГО УСТОЙЧИВОСТИ**

Вопрос получения кордиеритовой керамики с повышенной термической стойкостью не является новым (1), но представляет большой теоретический интерес в отношении механизма образования кордиерита.

В своих исследованиях мы исходили из следующей возможной реакции образования кордиеритовой керамики при использовании в качестве исходных материалов талька, огнеупорной глины и глинозема:



Из приведенной химической реакции видно, что между указанными соединениями возможно образование не только кордиерита как основной кристаллической фазы, но и сопутствующих ему других кристаллических образований: клиноэнстатита (энстатита) и муллита. Химический состав исходного сырья приведен в табл. 1.

Таблица 1

Материал	Содержание окислов в %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Щелочи	П. п. п.
Тальк	57,77	0,32	2,81	32,50	—	—	5,26
Глина огнеупорная	52,92	32,0	1,52	0,29	1,0	3,07	9,40
Глинозем	0,36	99,14	0,05	0,18	0,60	—	0,60

Для получения кордиеритовой керамики мы исходили из стехиометрического состава кордиерита и химического состава исходного сырья (табл. 1). Приготовленная шихта, состоящая из талька, огнеупорной глины и глинозема, подвергалась длительному совместному мокрому помолу в шаровой мельнице до получения преобладающих по количеству зерен размером порядка 60—100 м.

Полученный шликер обезвоживался, высушивался и обжигался при конечной температуре 1350°. По данным петрографических и рентгенографических исследований*, при указанной температуре в основной массе синтезировался кордиерит, согласно приведенной выше реакции. Наряду с кордиеритом подтверждается присутствие в небольших коли-

* Выполнены И. Е. Дудаевским.

чествах муллита и энстатита. Установлено также наличие шпинели ($MgAl_2O_4$) и небольшого количества неравномерно распределенного стекла, образовавшегося, повидимому, за счет примесей в исходном сырье (2).

Продукт обжига подвергался дроблению для получения следующего зернового состава: остаток на сите с размером отверстий 3 мм — 30% (зерна размером не более 5,0 мм); 0,5 мм — 50%; < 0,5 мм — 20%.

К 50% синтезированного кордиерита добавлялось 50% сырой шихты такого же стехиометрического состава, таким образом, химический состав готовых изделий оставался неизменным.

В табл. 2 приведены сравнительные данные, полученные нами при испытании обожженных при 1300° образцов из кордиеритовой и обычной глинисто-шамотной керамики.

Таблица 2

Показатели	Глинисто-шамотная керамика	Кордиеритовая керамика
Водопоглощение в %	16,0	20,0
Объемный вес в г/см ³	1,8	1,65
Удельный вес	2,59	2,55
Предел прочности при изгибе в кг/см ²	50,0	130,0
Предел прочности при сжатии в кг/см ²	103,0	380,0
Предел прочности при изгибе после 2 теплосмен (нагрев при 500° и охлаждение в проточной холодной воде) в кг/см ²	35,0	110,0
Потеря прочности в %	30,0	18,0
Термостойкость — число теплосмен (нагрев при 800° и охлаждение в проточной холодной воде до разрушения образца)	11,0	Выдерживает 25 теплосмен без признаков разрушения
Огнеупорность в °	1700	1460
T-ра деформации под нагрузкой 2 кг/см ² в : начало деформации	1350	1370
4% сжатия	1410	1410
40% сжатия	1560	1450
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$ в интервале 20—800°	5,95	2,26

Качество керамических изделий можно характеризовать их долговечностью, т. е. способностью подвергаться многократным нагревам и охлаждениям. В связи с этим важно знать, какие минералогические изменения могут произойти в составе керамики в результате многократных нагревов, так как изменение состава должно неизбежно привести и к изменению свойств.

Способность кордиерита инконгруентно плавиться при температурах порядка 1430—1460° вызвала необходимость специального наблюдения за изменением фазового состава керамических изделий при повторных многократных нагревах его в производственных условиях при температуре службы (1300—1320°).

Были детально проведены петрографические и рентгенографические исследования в отношении изменения минералогической структуры кордиеритовой керамики после одного, 10, 20 и более обжигов, а также многократного воздействия на нее более высоких температур (порядка 1350°). В результате этих исследований было установлено, что во всех образцах кордиеритовой керамики преобладающим минералом остается кордиерит.

Межплоскостные расстояния и интенсивности интерференционных линий кордиеритовых образцов

№ пп.	β-линии	Данные производ. измерений образцов кордиеритовой керамики				Данные для сравнения										
		после одного обжига		после 20 обжигов		кордиерит		энстатит		муллит		шпинель				
		d в Å	I	d в Å	I	d в Å	I	d в Å	I	d в Å	I	d в Å	I			
1		4,87	сл.	4,87	сл.	4,9	сл.									
2		4,40	"	4,40	"	4,4	о. сл.									
3		4,08	с.	4,08	с.	4,05	о. с.									
4	β (5)	3,68	сл.	3,68	сл.											
5		3,35	о. с.	3,35	о. с.	3,36	о. с.			3,40	о. с.					
6		3,10	с.	3,10	с.	3,13	" "	3,16	с.							
7		2,99	"	3,00	"	3,02	" "									
8	β (9)	2,90	о. сл.	2,90	о. сл.			2,88	с.	2,88	ср.					
9		2,72	"	2,72	"					2,68	с. ср.					
10		2,62	ср. с.	2,62	ср. с.	2,64	о. с.									
11		2,53	сл.	2,53	сл.	2,52	о. сл.	2,54	ср.	2,54	с.					
12		2,42	"	2,42	"	2,44	сл.			2,41	ср. сл.	2,41	о. с.			
13		2,32	"	2,32	"	2,32	"									
14		2,20	"	2,20	"	2,20	о. сл.			2,20	о. с.					
15		2,08 ₅	сл. ср.	2,09	сл. ср.	2,09	сл.	2,10	"	2,10	с. ср.					
16		2,01	о. сл.	2,01	о. сл.							2,00	с.			
17	β (20)	1,92	сл.	1,92	сл.	1,95	сл.	1,95	"							
18		1,85 ₅	ср. (ш)	1,85 ₅	ср. (ш)	1,87 ₅	"					ср. сл.				
19		1,80	"	1,80	"	1,79	"	1,77	"							
20		1,67₅	о. с.	1,68	о. с.	1,68₅	о. с.			1,69	ср.					
21	β (28)	1,59	ср.	1,59	ср.	1,61	сл.									
22		1,58	"	1,58	"	1,58	"	1,58₅	с.	1,59	"					
23		1,54	о. сл.	1,54	о. сл.							1,54	с.			
24		1,50₅	с.	1,50₅	с.	1,50 ₅	"	1,52	о. с.	1,52	о. с.					
25		1,49	ср.	1,49	ср.			1,48	о. о. с.							
26		1,47 ₅	"	1,47 ₅	"	1,47 ₅	"	1,47	" "							
27		1,44 ₅	"	1,45	"	1,45₅	с.			1,44	ср.					
28		1,43₅	с.	1,43₅	с.	1,44	"									
29	β (40)	1,41	о. сл.	1,41	о. сл.			1,41	о. сл.			1,42	о. с.			
30		1,40	ср.	1,40	ср.	1,39 ₅	сл.	1,39	о. о. с.	1,40	о. сл.					
31		1,35 ₅	о. сл.	1,35	о. сл.			1,35	о. сл.							
32		1,34	с.	1,34	с.	1,33	"	1,33 ₅	" "	1,33	ср.					
33		1,32	о. сл.	1,32	о. сл.											
34		1,31	ср.	1,31	ср.	1,31	"	1,30	о. с.							
35		1,29 ₅	сл.	1,29 ₅	сл.	1,29	о. сл.	1,29	" "							
36		1,27	"	1,27	"	1,27	" "			1,27 ₅	"					
37		1,26	"	1,26	"	(806)	" "	1,26	о. с.	1,26 ₅	"					
38		1,25	"	1,25	"	(555)	" "									
39		1,24	"	1,24	"	(862)	" "	1,25	о. сл.							
40		1,22₅	с.	1,22₅	с.	(373)	" "									
41		1,20 ₅	сл.	1,20 ₅	сл.	(080)	" "	1,22 ₅	" "			1,23	с.			
42		1,19	"	1,19	"	(337)	" "	1,20	сл.							
43		1,18	"	1,18	"	(356)	" "									
44		1,17	"	1,17	"	(755)	" "	1,18	"							
45		1,16	"	1,16	"	(481)	" "					1,16	"			

Данные рентгеноанализа керамических изделий, обожженных один и 20 раз (см. табл. 3), показывают, что в обоих случаях дебаграммы содержат все сильные, средние и многие слабые линии кордиерита. Микроскопические исследования устанавливают наличие мелкозернистого кордиерита в образце, обожженном один раз, и хорошо развитые кристал-

лы кордиерита (в отдельных участках размер кристаллов до 20 μ) в образце после 20-кратного обжига.

Кордиериту в небольших количествах сопутствуют другие минералогические образования — энстатит, муллит и шпинель.

Присутствие энстатита устанавливается по линии № 25 ($d = 1,49$), совпадающей с очень сильной линией энстатита.

Присутствие муллита устанавливается по линии № 9 ($d = 2,72$) и значительной относительной интенсивности линии № 32 ($d = 1,34$), совпадающей с линией муллита средней интенсивности (совпадает также со слабой линией кордиерита). Увеличения содержания муллита в образце после 20 обжигов не наблюдается, что указывает на устойчивость кордиерита в этих условиях.

Присутствие шпинели устанавливается по очень слабым линиям № 16, 23 и 29, совпадающим с линиями других минералов, наличие которых возможно в данных образцах.

Таким образом, исследованиями установлено, что при указанном исходном сырье при образовании в керамическом материале кордиерита сопутствующими ему кристаллическими образованиями являются энстатит, муллит и шпинель.

Благодаря малому коэффициенту расширения кордиерита и его устойчивости при многократных нагревах (до 1320°) поведение кордиеритовой керамики в отношении термических ударов благоприятно.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
26 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Аветиков, ДАН, 58, № 8 (1947); П. П. Будников, А. С. Бережной, И. А. Булавин, Б. М. Грисик, Г. В. Куколев и Д. Н. Полубояринов, Технология керамики и огнеупоров, М., 1950, стр. 564; А. С. Бережной, ДАН, 75, № 3 (1950). ² И. Е. Дудавский и Ф. И. Чупринин, Зав. лаб., № 6, 675; № 8, 948 (1950).