

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. С. КАЯНАРСКИЙ и Л. И. КАРЯКИН

**О ПРЕВРАЩЕНИИ КВАРЦА В ПРИСУТСТВИИ МАЛОГО
КОЛИЧЕСТВА МИНЕРАЛИЗАТОРОВ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 3 IX 1951)

При изучении фазового состава динаса, весьма богатого кремнеземом и обладавшего малой пористостью, после службы его в своде мартеновской печи было установлено значительное отличие кристаллизации в нем кремнезема от обычно имеющей место в этих условиях в промышленном динасе.

Подвергшийся исследованию динас до службы в своде содержал 98% SiO_2 (в обычном динасе 94—95,5% SiO_2) и имел очень малую пористость 12—13% (в обычном динасе 19—24%). После службы в описанном динасе можно было заметить четыре зоны: неизменную (135 мм), переходную серовато-коричневого цвета (65 мм), переходную темнокоричневого цвета (35 мм) и огневую (рабочую) светлосерого цвета (70 мм). Переход между указанными зонами был постепенный и нерезкий. На рабочей поверхности динаса была видна очень тонкая буровато-серая оплавленная пленка.

Микроскопическое исследование показало, что неизменная зона состоит из кварца, тридимита, метастабильного кристобалита и стекловидного вещества. В связи с тем, что динас изготовлялся на железистой связке ⁽¹⁾, стекловидное вещество окрашено окислами железа в буровато-красный цвет и в нем в ничтожном количестве выделился гематит. В переходной серовато-коричневой зоне стекловидное вещество бесцветно вследствие выделения окислов железа в виде мельчайших зернышек магнетита. Относительно увеличилось количество тридимита и начал образовываться чешуйчатый изотропный кристобалит ⁽²⁾. В переходной темнокоричневой зоне кварц исчез, а количество стекловидного вещества и тридимита уменьшилось. В ничтожном количестве присутствуют гематит, магнетит и фаялит; количество изотропного метастабильного чешуйчатого кристобалита увеличилось и появился анизотропный чешуйчатый кристобалит. Главную массу огневой зоны составляет анизотропный чешуйчатый β -кристобалит. Здесь в небольшом количестве присутствует также буроватое стекловидное вещество, игольчатый кристобалит ⁽³⁾ и магнетит. Оплавленная пленка на рабочей поверхности динаса состоит из бесцветного и буроватого стекловидного вещества и ничтожного количества фаялита. Показатель преломления стекловидного вещества в зависимости от интенсивности его окраски колеблется от 1,480 до 1,510.

Зерна кварца в неизменной части динаса разбиты густой сетью трещин на отдельные участки и окружены тонкими бесцветными оболочками из внешне бесструктурного метастабильного кристобалита (см. рис. 1); количество подобных зерен кварца около 40%. В переходной

серовато-коричневой зоне оно уменьшается до 20%, а в переходной темнокоричневой зоне кварц полностью отсутствует.

Тридимитизация динаса слабая; в неизменной зоне тридимит не образует сростка, а присутствует в виде отдельных с неясно выраженными контурами иголок и копьевидных двойников, обладающих нормальными оптическими константами. В переходной серовато-коричневой зоне размер кристаллов тридимита увеличивается, но их количество уменьшается. В переходной темнокоричневой зоне, находившейся при более высоких температурах, контуры кристаллов тридимита становятся резко выраженными; здесь наблюдаются копьевидные двойники тридимита размером до 0,1 мм, иногда с ясно выраженной зональностью. Количество тридимита в неизменной и переходной зонах примерно одинаково и не превышает 20—25%, в огневой же зоне тридимит отсутствует.

В описываемом динасе присутствует изотропный метастабильный кристобалит (2) в форме внешне бесструктурной и чешуйчатой, а также анизотропный стабильный кристобалит в форме чешуйчатой и игольчатой. Изотропный метастабильный внешне бесструктурный кристобалит в неизменной зоне, как уже указывалось, образует оболочки вокруг зерен кварца и заполняет в них трещины (см. рис. 2). Ширина этих оболочек увеличивается в переходной серовато-коричневой зоне, часть же зерен кварца здесь полностью перешла в метастабильный кристобалит; центральная часть этих параморфоз состоит из внешне бесструктурного, а краевая — из чешуйчатого изотропного метастабильного кристобалита. В переходной темнокоричневой зоне параморфозы кристобалита по кварцу в центральной своей части состоят из чешуйчатого изотропного метастабильного кристобалита, а в краевой части из чешуйчатого анизотропного кристобалита.

В огневой зоне кристаллизуется анизотропный чешуйчатый кристобалит, образующий участки округлой формы, имеющие размеры от 0,01 до 0,1 мм. Из этих участков наиболее мелкие приурочены к параморфозам кристобалита по кварцу, а более крупные — к бывшей тонкозернистой связующей массе динаса. Иногда в участках кристобалита видны полисинтетические двойники; размер чешуек кристобалита и количество полисинтетических двойников увеличиваются в направлении к рабочей поверхности динаса. Анизотропный игольчатый кристобалит обнаружен в незначительном количестве в огневой зоне динаса среди стекловидного вещества.

В неизменной зоне стекловидное вещество окрашено окислами железа в буровато-красный цвет; в зависимости от интенсивности окраски показатель преломления изменяется от 1,481 до 1,490. В переходной зоне стекловидное вещество обесцветилось вследствие выделения магнетита; его показатель преломления понизился и колеблется от 1,465 до 1,480. Количество стекловидного вещества уменьшается в сторону огневой зоны, где оно образует лишь небольшие буроватого цвета скопления и тончайшие мало прозрачные оболочки вокруг участков кристобалита.

В описываемом динасе в незначительном количестве присутствуют окислы железа; в неизменной зоне наблюдается гематит, а в переходной и огневой зонах магнетит. В средней части огневой зоны наблюдается максимальное количество магнетита в виде агрегатов скелетной формы; от нее количество магнетита убывает как в сторону переходной зоны, так и к рабочему концу динаса.

Таким образом, наличие малого количества минерализаторов приводит к значительному изменению направления превращения кварца; образование тридимита, модификации стабильной при температурах обжига динаса (максимально 1400—1430°), происходит неинтенсивно и, очевидно, лишь в местах скопления минерализатора; последнее неизбежно при гетерогенности динаса. В подобных условиях кварц преимущественно превращается в кристобалит и стекловидное вещество.

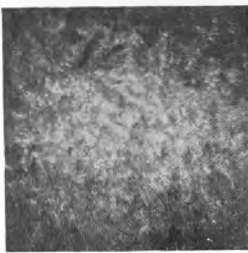


Рис. 1. Фотография волны $TE_{1,0}(H_{1,0})$ на выходе квадратного волновода; рядом — теоретическое распределение электрического вектора



Рис. 2. Фотография волны $TE_{1,0}(H_{1,0})$ на выходе волновода прямоугольного сечения

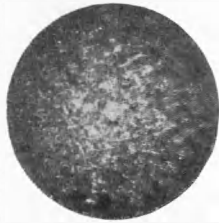


Рис. 3. Фотография излучения цилиндрического металлического волновода

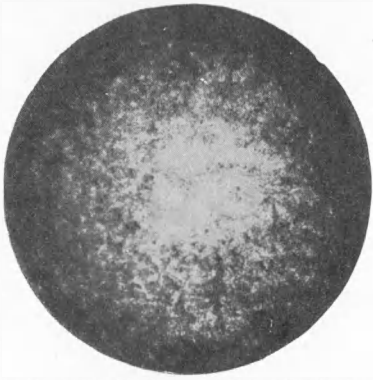


Рис. 4. Фотография излучения цилиндрического диэлектрического волновода

К статье И. С. Кайнарского и Л. И. Карякина, стр. 887



Рис. 1. Участок зерна кварца, окруженный светлой каемкой из изотропного метакристаллита и темной каемкой из стекловидного вещества, окрашенного окислами железа. Николь 1, $\times 245$



Рис. 2. Участок зерна кварца, состоящий в центре из трещиноватых зерен кварца, окруженных изотропным метакристаллитом, переходящим в краевой части в чешуйчатый кристаллит. Николь 1, $\times 245$



Рис. 3. Выделение игольчатого кристаллита в серой зоне промышленного динаса, работавшего в мартовском своде. Николь 1, $\times 70$

В процессе службы в мартеновском своде, вследствие низкой пористости, описываемый динас почти не поглотил окислов железа и кальция из плавильной пыли и поэтому сохранил в своей рабочей части до 97% SiO_2 . В результате количество минерализаторов увеличилось незначительно и дальнейшие фазовые превращения кремнезема в описываемом динасе шли почти в их отсутствие, в отличие от обычного динаса, в котором содержание минерализующих примесей в горячих зонах доходит до 8—12%, а иногда и выше. Вследствие этого в обычном динасе в службе в мартеновском своде образуются с горячей стороны кристобалитовая и следующая за ней тридимитовая зоны. В отличие от обычного динаса, в исследованном динасе тридимитовая зона не образуется.

Таким образом, устанавливается, что влияние минерализаторов на направление превращения кремнезема проявляется не только в условиях кратковременного (десятки часов) воздействия высоких температур при обжиге динаса, но и при очень длительном их воздействии (тысячи часов) в процессе его службы.

Вместе с тем проведенное исследование обнаруживает различие форм кристаллизации кристобалита в различных температурных условиях. По температуре рабочей ($\sim 1700^\circ$) и холодной ($\sim 400^\circ$) поверхностей свода можно приблизительно установить температурные интервалы выделения различных форм кремнезема в условиях наличия малого количества минерализатора. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

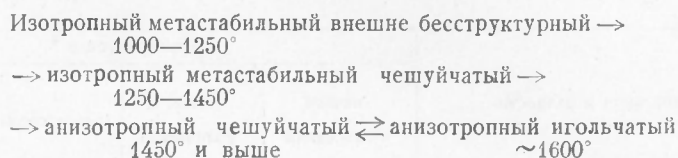
Таблица 1

Модификация и разности	Температура в °			
	начало образования	макс. количество	исчезновение	область стабильности модификации
Кварц	Исходн.	до 1000	>1250	до 870
Тридимит	Исходн.	1000—1250	>1400	870—1470
Кристобалит				1470—1713
1) изотропный:				
а) внешне бесструктурный	Исходн.	1000—1250	>1400	
б) чешуйчатый	1000—1500	1250—1450	>1450	
2) анизотропный:				
а) чешуйчатый	1250—1400	1450—1600	Устойчив до 1713	
б) игольчатый	~ 1600			

Будучи стабильным ниже 870° , в отсутствие минерализаторов кварц начинает заметно превращаться при 1000° , но полностью переходит в модификации кремнезема низкого удельного веса лишь при 1250° , т. е. при температуре на $\sim 400^\circ$ выше температуры его стабильности. Очень длительное воздействие высокой температуры при наличии весьма малого количества минерализаторов не обеспечивает образования новых центров кристаллизации тридимита в температурной области его стабильности. Наблюдается лишь некоторый рост кристаллов тридимита, образовавшихся ранее при обжиге динаса, и улучшение их огранки. Тридимит нацело исчезает при температуре выше области его стабильности. Приведенное свидетельствует о том, что превращение кварца в тридимит в отсутствие минерализаторов практически не происходит и он претерпевает наибольшее превращение в кристобалит, причем в разных температурных условиях образуются различные его разновидности.

При наиболее низких температурах устойчив изотропный метастабильный внешне бесструктурный кристобалит. Возникает он еще при обжиге динаса, а в динасе, работавшем в своде, его максимальное количество обнаруживается на участках, имевших температуру в пределах 1000—1250°; при 1400° эта разновидность кристобалита исчезает. Изотропный метастабильный чешуйчатый кристобалит в динасе до службы отсутствует и начинает образовываться в службе динаса в своде при температуре 1000—1150°; при температуре 1250° и выше количество его несколько увеличивается, а при температуре 1450° он исчезает совсем. При температуре 1250° и выше в службе начинает образовываться анизотропный чешуйчатый кристобалит. Количество его резко возрастает с повышением температуры и достигает максимума при температуре 1450—1500°, а при более высоких температурах количество его почти не изменяется. Анизотропный игольчатый кристобалит ⁽³⁾ образуется при температуре около 1600° в участках, обогащенных окислами железа. Эта разновидность кристобалита встречается и в серой зоне обычного динаса также среди участков, обогащенных окислами железа (см. рис. 3).

Изложенное показывает, что изотропный метастабильный кристобалит образуется ниже предела стабильности α -кристобалита, т. е. ниже 1470°, а анизотропный кристобалит — выше этой температуры. Порядок взаимного перехода различных разновидностей кристобалита с повышением температуры представляется в виде следующей схемы*:



Анизотропные чешуйчатый и игольчатый кристобалит могут переходить один в другой в зависимости от содержания окислов железа.

Выводы. 1. Минерализаторы значительно влияют на направление превращения кварца при высоких температурах.

2. Весьма длительный нагрев кварца в пределах температурной области стабильности тридимита в отсутствие минерализаторов не обеспечивает его превращения в тридимит.

3. Без минерализаторов кварц преимущественно превращается в кристобалит, причем ниже 1470° в метастабильный изотропный, а выше 1470° — в стабильный анизотропный (при нормальной температуре).

4. Особенно интенсивное превращение кварца в кристобалит в отсутствие минерализаторов имеет место в интервале температур 1250—1450°, т. е. в температурной области стабильности тридимита.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
огнеупоров

Поступило
19 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Кайнарский и И. Е. Дудавский, Огнеупоры, № 6 (1945).
² Д. С. Белянкин и Н. Г. Казнакова, Тр. Петрограф. ин-та АН СССР, в. 6 (1934). ³ Л. И. Карякин и И. С. Кайнарский, ДАН, 70, № 6 (1950).

* Приведены интервалы температур, в которых соответствующая разновидность образуется в наибольшем количестве.