

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. С. КАЙНАРСКИЙ и Л. И. КАРЯКИН

О ПРЕВРАЩЕНИИ КВАРЦА В ТРИДИМИТ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 7 VII 1952)

При превращении кварца в температурной области стабильности тридимита в присутствии малого количества минерализаторов или без них основным образующимся минералом является кристобалит; форма кристаллов последнего зависит от температуры, при которой они образовались (1).

В настоящей работе изучалось превращение кварца под воздействием больших количеств минерализаторов при температуре устойчивости тридимита.

Этот вопрос имеет актуальное значение для технологии силикатов; однако существуют различные представления о механизме превращения кварца в тридимит. По одним данным (2), переход кварца в тридимит происходит после промежуточного растворения кварца в силикатном расплаве, а по другим (3, 4), в расплаве может растворяться кварц или кристобалит. Некоторые (5) роль минерализаторов усматривают в образовании ими твердых растворов в кристобалите, чем активизируется в дальнейшем его превращение в тридимит.

Превращение кварца исследовалось в смесях неизмельченного (60%) и тонкомолотого (40%) кварцевого песка, спрессованных под давлением 250 кг/см². Применение смесей песка природной зернистости (0,5—0,2 мм 50% и 0,2—0,1 мм 50%) с тонкомолотым (мельче 90 м) давало возможность проследить последовательность превращения кварца. В смеси вводились в тонкоизмельченном состоянии (мельче 90 м) различные минерализаторы — окись кальция (гидрат), окислы железа (окалина), окислы марганца (марганцевая руда) и глинозем (огнеупорная глина). Нагревание брикетов производилось при температуре 1400° с выдержкой 50 час.

Микроскопическое исследование обожженных брикетов показывает, что зерна кварца в большинстве случаев разбиты сетью микроскопических трещин на отдельные осколки. Зерна кварца обычно окружены бесцветными изотропными каемками, состоящими, по Д. С. Белянкину и Н. Г. Казнаковой (6), из метакристобалита, в описываемом случае представленного внешне бесструктурной разновидностью (1), заполняющей также трещины в зернах кварца.

Ближе к периферии в бесцветной части каемок появляются мельчайшие включения, содержащие введенные минерализаторы; размер их 1—5 м. Количество включений и их размер в большинстве случаев увеличиваются в направлении к внешней части каемок, приобретающей благодаря этому окраску.

Все исследованные объекты подвергались одинаковой термической обработке, однако общая ширина каемок и их части, состоящей из внешне бесструктурного метакристобалита, различна (табл. 1).

При введении окиси кальция (3%) включения в каемках, повидимому, являются известково-силикатным стеклом, что подтверждается наличием мельчайших выделений псевдололастона на периферии каемок. Если совместно с окисью кальция (1,25%) вводились окислы железа (3,75%), то в каемках наблюдаются мельчайшие выделения окислов железа, имеющие в отраженном свете красноватый цвет. Граница между частями каемки, содержащей и не содержащей указанные включения, выражена отчетливо. При введении вдвое большего количества этого минерализатора

Таблица 1

Состав минерализующей добавки в %				Ширина каемок вокруг зерен кварца в μ			
окислы				общая		метакристобалита	
Ca	Fe	Al	Mn	от	до	от	до
3				15	40	1	12
1,25	3,75			10	40	0	10
2,50	7,50			20	60	0	8
1,25			3,75	8	35	0	10
	3,75	1,25		20	72	1	25
	7,50	2,50		20	40	15	30
		1,25	3,75	8	20	0	12

ширина окрашенной части каемки увеличивается, а бесцветной несколько уменьшается (рис. 1 на вклейке).

При введении совместно с окисью кальция (1,25%) окислов марганца (3,75%) бесцветные каемки внешне бесструктурного метакристобалита часто становятся прерывистыми и иногда отсутствуют. В окрашенной периферийной части каемок наблюдаются равномерно распределенные мельчайшие включения

стекловидного вещества, содержащего окислы марганца.

При введении совместно глинозема 1,25 и 2,50% и окислов железа 3,75 и 7,5% общая ширина каемок достигает значительной величины, соответственно, до 72 и 40 μ . При этом с увеличением количества минерализатора уменьшается общая ширина каемок и увеличивается ширина их бесцветной части. В краевой части каемок наблюдаются мельчайшие включения окислов железа, имеющих в отраженном свете красноватый цвет (см. рис. 2).

При замене в составе минерализатора, содержащего глинозем (1,25%), окислов железа окислами марганца (3,75%) резко уменьшается общая ширина каемок и ширина их бесцветной части. В краевой окрашенной части каемок обнаруживаются мельчайшие непрозрачные включения, имеющие в отраженном свете серый цвет и металлический блеск; принадлежат они, повидимому, полианиту (MnO_2) (см. рис. 3).

Микроскопическое исследование обнаруживает, что каемки вокруг зерен кварца являются частично продуктом его непосредственной инверсии в метастабильный внешне бесструктурный кристобалит (бесцветная зона инверсии), а частично продуктом последующего взаимодействия метакристобалита с минерализатором (окрашенная реакционная зона). Это позволяет рассматривать процесс превращения кварца при температуре стабильности тридимита в присутствии минерализаторов как идущий в две фазы.

Первой фазой является инверсия кварца под воздействием высокой температуры в метастабильный внешне бесструктурный кристобалит; эта инверсия происходит наиболее интенсивно на поверхности зерен кварца и по трещинам в них.

Было показано (1), что метастабильный кристобалит в отсутствие минерализаторов способен существовать неопределенно долгое время в температурной области стабильности тридимита. Наличие же минерализатора определяет дальнейший модификационный процесс перехода метакристобалита в тридимит, представляющий вторую фазу превращения исходного кварца.

Смеси кремнезема и окислов кальция, железа, марганца, алюминия в температурной области стабильности тридимита образуют жидкую фазу. Силикатный расплав должен растворять обладающую большей растворимостью неравновесную фазу (метакристобалит); этому растворению способствует и высокая степень дисперсности образующегося в данных условиях метакристобалита. Благодаря пересыщению расплава кремнеземом в нем возникают центры кристаллизации стабильной в данных условиях модификации — тридимита, непрерывное образование и рост которых обеспечиваются непрерывным же образованием и растворением метакристобалита на поверхности превращающихся зерен кварца.

Подобным механизмом превращения выявляется значение состава минерализатора, определяющего физико-химические свойства жидкой фазы, от которых в значительной мере должна зависеть интенсивность растворения метакристобалита и кристаллизации тридимита. Важнейшими из этих свойств являются вязкость расплава (7) и его смачивающая способность (4).

От вязкости расплава зависит скорость диффузии и, следовательно, скорость растворения метакристобалита и роста кристаллов тридимита. В общем случае вязкость силикатных расплавов падает при уменьшении содержания кремнезема и глинозема; по этой причине составы равновесных с кремнеземом силикатных расплавов, содержащих окислы железа или марганца с окисью кальция, должны иметь вязкость меньшую, чем содержащие только окись кальция.

Лучшему смачиванию кристаллов кремнезема способствует наличие в расплаве нестеклообразующих катионов и тем в большей степени, чем меньше радиус иона и больше его заряд; введение стеклообразующего Al_2O_3 , наоборот, ухудшает смачивание (8).

Сопоставление ионных радиусов катионов использованных минерализаторов: Ca^{2+} 1,06 Å; Fe^{2+} 0,83 Å; Mn^{2+} 0,91 Å; Fe^{3+} 0,67 Å; Mn^{3+} 0,70 Å показывает, что добавки окислов железа и марганца должны в большей степени повышать смачивающую способность силикатного расплава, чем добавка окиси кальция, и что действие окислов железа должно мало отличаться от действия окислов марганца.

В соответствии с изложенным следовало ожидать, что тридимитизирующее действие добавок, содержащих окислы железа или марганца с окисью кальция, должно быть большим, чем добавок, содержащих эти же окислы с глиноземом или одну окись кальция. Данные табл. 1 и 2 это подтверждают.

Таблица 2

Состав минерализующей добавки в %				Тридимит					
				форма кристаллов			размеры кристаллов в μ		
окислы				игольчатая	призматическая	копьевидные двойники	преобладающих		максимальных
Ca	Fe	Al	Mn				от	до	
3				+	+		2 × 20	10 × 30	20 × 60
1,25	3,75				+	+	5 × 30	15 × 60	100 × 220
2,50	7,50				+	+	12 × 50	20 × 100	100 × 180
1,25			3,75	+	+		4 × 15	10 × 40	40 × 160
	3,75	1,25		+		+	2 × 5	15 × 60	50 × 120
	7,50	2,50		+		+	10 × 30	20 × 80	40 × 120
		1,25	3,75		+	+	2 × 5	10 × 50	20 × 100

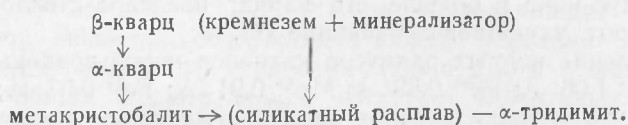
Они показывают, что составом минерализатора прежде всего определяется степень развития метакристобалитовой зоны — она минимальна

(до 8—10 μ) при известково-железистой добавке и, наоборот, максимальна (до 25—30 μ) при глиноземо-железистой; это свидетельствует о более интенсивном растворении метакристобалита в известково-железистом силикатном расплаве, чем в глиноземо-железистом.

При известково-железистом или известково-марганцовистом минерализаторе (табл. 2) минимальные размеры преобладающих кристаллов тридимита являются, соответственно, наибольшими, что свидетельствует о наличии условий для быстрого их роста; это же подтверждается и размерами максимальных кристаллов.

Подобный описанному механизм поверхностного превращения зерен кварца должен приводить к ослаблению интенсивности тридимитизации при уменьшении поверхности взаимодействия расплава и метакристобалита. Действительно, уменьшение вдвое в смеси количества тонкомолотых зерен кварцевого песка привело в равных условиях к уменьшению количества тридимита на 5—10%, а количество сохранившегося кварца при этом, соответственно, увеличилось. Уменьшение количества тридимита здесь было обусловлено снижением скорости роста его кристаллов, о чем можно было судить по заметному уменьшению их размера. Это явилось результатом сокращения реакционной поверхности метакристобалита, обусловленного уменьшением количества исходного тонкодисперсного кварца; вследствие этого не обеспечивалась скорость поступления в расплав кремнезема, необходимая для быстрого роста кристаллов тридимита.

В общем виде подобный описанному механизм превращения кварца в присутствии минерализаторов в температурной области стабильности тридимита представляется схемой:



Поступило
6 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 81, № 5 (1951). ² Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, Петрография технического камня, изд. АН СССР, 1952, стр. 34. ³ Г. В. Куколев, Тр. Укр. н.-и. ин-та огнеупоров и кислотсупоров, в. 36 (1935). ⁴ Г. В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов, 1951. ⁵ И. Е. Дудавский, Огнеупоры, № 1 (1951). ⁶ Д. С. Белянкин, Н. Г. Казнакова, Тр. Петрограф. ин-та АН СССР, в 6 (1934). ⁷ П. С. Мамыкин, Сб. тр., посвящ. 60-летию П. П. Будникова, 1946, стр. 143. ⁸ И. С. Дудавский, Огнеупоры, № 7 (1948).

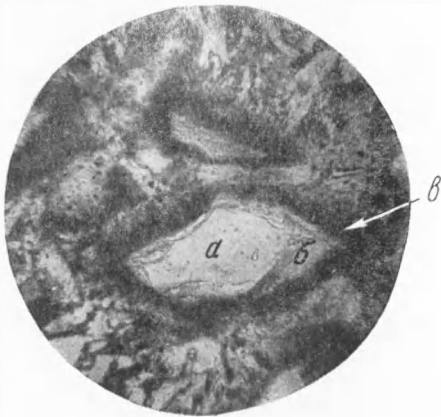


Рис. 1. Кварц с добавкой СаО 2,5% и FeO 7,50%. Температура нагрева 1400° с выдержкой при этой температуре 50 час. *a* — зерна кварца; *б* — прозрачная каемка из метастабильного внешне бесструктурного кристобалита; *в* — темная стекловидная каемка. $\times 280$.

Николи \perp



Рис. 2. То же, что на рис. 1, с добавкой FeO 7,50%, Al₂O₃ 2,50%. *a* — трещиноватые зерна кварца; *б* — светлые каемки из метастабильного внешне бесструктурного кристобалита; *в* — прерывистые темные каемки стекловидного вещества. $\times 80$. Николи \perp

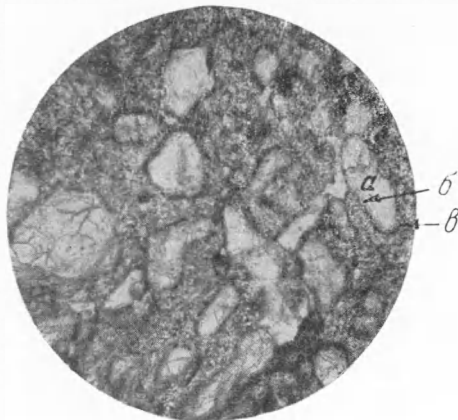


Рис. 3. То же, что на рис. 1, с добавкой Al₂O₃ 1,25%, MnO 3,75%. *a* — трещиноватые зерна кварца; *б* — светлые каемки из метастабильного внешне бесструктурного кристобалита; *в* — темные каемки стекловидного вещества. $\times 80$. Николи \perp