

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. И. КАРЯКИН и И. С. КАЙНАРСКИЙ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 VII 1952)

Перенос кремнезема в газовой фазе в условиях восстановительной среды имеет довольно широкое распространение ⁽¹⁾ и является одним из факторов износа кремнеземных, алюмосиликатных и карборундовых изделий ⁽²⁻³⁾. Мы наблюдали белые плотные и прочные отложения в виде относительно крупных оолитов на поверхности легковесного динасового кирпича, в шихту которого было введено 30% кокса (рис. 1). Динас этот обжигался в газокамерной печи при максимальной температуре 1410° с выдержкой при этой температуре 24 часа. В результате выгорания кокса динас сильно порист; он имеет неодинаковую окраску. Одна часть образца состоит из светлосерой, а другая из желтовато-оранжевой массы, в которой видны участки зерен бывшего кварцита, максимального размера 1 мм. Динас пронизан большим количеством пор.

Под микроскопом видно, что связующей массой динаса являются: стекловидное вещество, показатель преломления которого колеблется от 1,460 до 1,520; мелкие иголки тридимита с $N_g = 1,473$, $N_p = 1,469$; неправильной формы мелкие зернышки псевдоволластонита с $N_g = 1,652 \pm 0,002$, $N_p = 1,612 \pm 0,002$; кристобалит и небольшое количество гематита и магнетита. В светлосерой части образца, кроме того, присутствуют мелкие частицы несгоревшего кокса. Участки зерен бывшего кварцита стали изотропными и перешли в метастабильный ⁽⁴⁾ внешне-бесструктурный ⁽⁵⁾, а местами чешуйчатый кристобалит и только изредка в них видны уцелевшие, сильно трещиноватые зерна кварца. В порах, в отличие от обычного динаса, наблюдаются округлые и удлиненные зерна β -кристобалита, размером до 0,4 мм, обладающие нормальными показателями преломления $N_g = 1,487$, $N_p = 1,484$.

Указанные отложения в виде беловатой корочки расположены на одной поверхности кирпича. Площадь, занятая отложениями, имеет овальную форму и размеры 40 × 80 мм. Наибольшее количество отложений образовалось вблизи краевой части занятой ими площади, на которой они образуют как бы валик, высотой до 4 мм и шириной до 10 мм.

Под биноклем и микроскопом прослеживаются все стадии образования отложений. Сначала, как это видно в центральной и краевой части площади отложения, на поверхности динаса образуются мельчайшие, тонкие, бесцветные иголки, едва различимые под биноклем, растущие вверх во всевозможных направлениях. Затем свободная часть иголок начинает утолщаться и иголки приобретают вид булав (рис. 2). В дальнейшем булава продолжает расти вверх, причем одновременно утолщается ее верхняя часть, которая постепенно приобретает вид шарика, сидящего на тонкой ножке; вследствие продолжающегося роста эти шарики

увеличиваются в диаметре, достигают при этом поверхности кирпича, вследствие чего ножка исчезает.

Под микроскопом видно, что иголки и булавы состоят из бесцветного, прозрачного, анизотропного вещества, имеющего кристификационную структуру. Внутри их наблюдается первичная иголочка в виде стержня, в одних случаях имеющая ровные, в других — неровные края. Толщина ее колеблется от 5 до 30 μ . От иголочки во все стороны идут неправильной формы удлинненные кристаллы. Показатели преломления как этих кристаллов, так и самой иголочки одинаковые, а именно $N_g = 1,487$, $N_p = 1,484$, $N_g - N_p = 0,003$; знак главной зоны положительный.

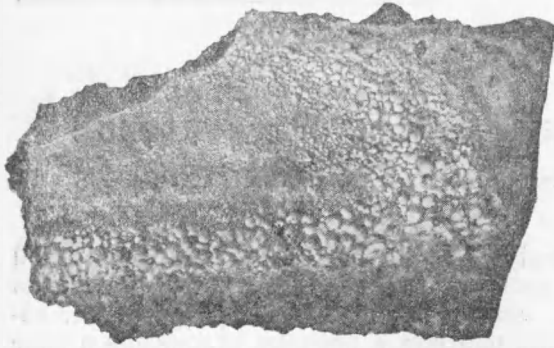


Рис. 1. Отложения на поверхности легковесного динасового кирпича. 7/8

Состоят они из β -кристобалита. Головки булав имеют радиально-лучистое строение и также состоят из β -кристобалита (рис. 2).

В описанных нами ранее подобных выделениях кристобалита на поверхности легковесного динаса (¹) головки булав также имели радиально-волнистое строение, но «на некотором расстоянии от центра волокна неоднократно как бы несколько смещены в сторону», что и придавало им зональное строение. В описываемом случае, зональность ясно видна даже невооруженным глазом.

При росте булавы превращаются в белые шарики, размером от микроскопических до 4 мм, напоминающие собою оолиты. Сходство с последними велико, так как в разрезе шарики имеют концентрически-скорлуповатое сложение (см. рис. 3). Иногда центральная часть шарика состоит из водяно-прозрачного вещества, а краевая из беловатого вещества, а в других случаях, наоборот, беловатая часть находится в центре, а водяно-прозрачная снаружи. Подобное строение описанных агрегатов, так же как и в типичных оолитах, вызвано тем, что новое вещество отлагалось слоями на поверхности ранее образовавшихся мельчайших иголочек и булав. Изредка встречаются шарики, состоящие полностью из водяно-прозрачного вещества; такие шарики обычно расположены на поверхности темной части динаса.

В центральной части площади, занятой отложениями, оолиты имеют мелкие размеры, не превышающие 0,5 мм; интересно отметить, что наиболее крупные из них расположены вблизи открытых пор динасового кирпича.

Оолиты с поверхности как бы оплавлены и покрыты стекловидной пленкой; они плотно сцементированы между собою. Был изготовлен ряд поперечных шлифов из динаса и находящегося на нем налета (см. рис. 4).

Под микроскопом видно, что на поверхности динаса находится большое количество булавовидных агрегатов, имеющих такое же строение, как и ранее описанные, и состоящих также из β -кристобалита. Эти була-



Рис. 2. Иголочки и булавы β -кристобалита. Николи скрещены. $\times 40$

вовидные образования, вверху срастаясь между собою, образуют сплошной сросток, высотой до 0,8 мм, в котором изредка видны небольшие поры. От поверхности этого сростка, там, где имелись поры, начинается новый ряд таких же булавовидных образований, но количество их меньше, а высота больше по сравнению с первым рядом. Головки булав второго ряда, так же как и головки булав первого ряда, срастаясь между собою, образуют сплошной сросток. Ниже этого сростка, в основании булав наблюдаются в значительном количестве довольно крупные поры размером до 0,5 мм. В некоторых из этих пор, на их стенках, так же как и в порах динаса, видны довольно крупные, размером до $0,1 \times 0,2$ мм, призматические кристаллы β -кristобалита. Заканчиваются отложения округлой формы головками, диаметром до 1,5 мм, имеющими иногда в центральной части радиально-лучистое, а в краевой концентрически-скорлуповатое строение. В краевой части наблюдается небольшая каемка толщиной до 0,02 мм, состоящая из более крупных зернышек кристобалита, а над нею такой же толщины изотропная каемка. Последняя состоит из стекловидного вещества, имеющего показатель преломления $1,460 \pm 0,002$.

В верхней части головок параллельно их контурам наблюдаются мелкие закрытые поры диаметром от 0,05 до 0,6 мм; наличие этих пор придает описанным агрегатам белый цвет, тогда как в случае отсутствия пор они водяно-прозрачные.

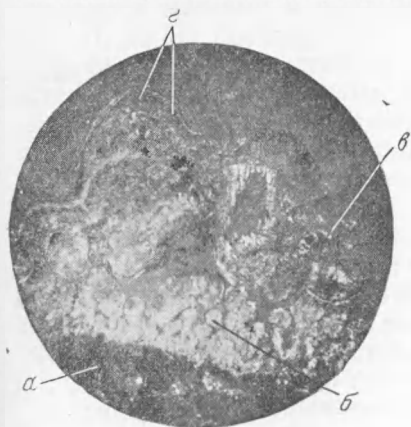


Рис. 4. Отложение на легковесном динасе. *a*—динас, *б*—булавовидные агрегаты, *в*—оолиты, *г*—поры. Николи скрещены. $\times 40$

газами, а, окисляясь ими, отлагалось на поверхности кирпича сначала в виде лешательерита. Последний при высокой температуре быстро расстекловывался в кристобалит. Процесс этот шел в течение относительно длительного времени, вследствие чего последующие слои отлагались на ранее образовавшихся игольчатых кристаллах кристобалита. В дальнейшем на поверхности иголок возникали многочисленные новые центры кристаллизации и происходил рост кристаллов кристобалита в направлении, перпендикулярном иголочкам, вследствие чего они приобрели тонковолокнистое, а на свободном конце радиально-лучистое строение и форму булав. Головки булав, увеличиваясь в размере, превратились в шарики



Рис. 3. Разрез оолита кристобалита из отложения. Видно концентрически-скорлуповатое строение. $\times 9$

Кроме кристобалита, в налете, как это видно в иммерсионных препаратах, в небольшом количестве присутствует стекловидное вещество. Показатель преломления последнего колеблется от 1,460 до 1,510.

Генезис исследованного отложения аналогичен описанному ранее (1). При длительном нагревании смеси измельченного кварца и углерода при высокой температуре происходит восстановление $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$.

Оксид кремния, обладающая высокой упругостью пара, и оксид углерода диффундируют в газовой фазе из толщи кирпичей и уносятся потоками печных газов. Данный кирпич примыкал гранью, на которой образовались отложения к другому кирпичу, вследствие чего SiO не могло уноситься печными

различного диаметра. Так как отложение кремнезема происходило неравномерно, то шарики приобрели концентрически-скорлуповатое строение. Поэтому часть агрегатов описанного отложения, судя по их форме и строению, представляет собою оолитовые, а иногда сферолитовые образования. Как известно, типичные оолиты образуются вследствие отложения вокруг какого-нибудь центра (кристалла или постороннего тела) вещества, рассеянного в окружающей их водной среде.

В описанном случае отложение кремнезема вокруг мельчайших иголок и образование оолитов происходило не из водной, а из газообразной фазы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
огнеупоров

Поступило
20 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 66, № 6 (1949).
² Д. С. Белянкин, А. М. Виноградова, Тр. Петрограф. ин-та АН СССР, в. 7—8 (1936).
³ П. С. Мамыкин, П. В. Гельд, Н. Н. Буйков, ДАН, 80, № 5 (1951).
⁴ Д. С. Белянкин, Н. Г. Казнакова, Тр. Петрограф. ин-та АН СССР, в. 6 (1934).
⁵ И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 81, № 5 (1951).