

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ и Г. А. ВЫДРИК

**О СПЕКАНИИ КОРУНДОВОГО ЧЕРЕПКА В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА И СТЕПЕНИ
ДИСПЕРСНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЕМА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 15 XI 1952)

В производстве рекристаллизованных корундовых изделий технического глинозем обычно подвергается предварительному обжигу при температуре около 1450—1500°. Повидимому, эта температура выбрана в связи с практически полным превращением γ - Al_2O_3 и остатков гидрата глинозема в α - Al_2O_3 (1-3). Значительно более высокая температура обжига глинозема, ухудшает размалываемость глинозема, что отрицательно отражается на спекаемости черепка.

В проведенном исследовании влияние температуры предварительного обжига глинозема на спекаемость черепка рассмотрено в связи со степенью дисперсности глинозема. Дисперсность глинозема характеризовалась величиной среднеповерхностного диаметра $d_{\text{ср}}$, рассчитанного по зерновому составу глинозема*. Зерновой состав глинозема определялся седиментационным анализом методом пипетки при его стабилизации соляной кислотой.

В качестве исходного материала был использован технический глинозем марки Г₁ различной температуры предварительного обжига: исходный технический глинозем заводского обжига (1100—1200°) и глинозем, дополнительно обожженный при 1450°, 1630° и 1750° с выдержкой при конечных температурах в 1,5 часа.

Определение некоторых свойств глинозема (см. табл. 1) показало, что в процессе его предварительного обжига на 1450° модификационное превращение γ - Al_2O_3 и остатков гидрата в α - Al_2O_3 вызывает некоторое повышение пористости исходных сферолитов глинозема. При обжиге на 1750° имеет место спекание, ведущее к заметному их уплотнению.

Таблица 1

Глинозем	Уд. вес, г/см ³	Объемн. вес сферолитов глинозема,* г/см ³	Истинная пористость сферолитов глинозема, %
Технический глинозем (заводского обжига при 1100—1200°)	3,51	1,76	50,8
Глинозем, дополнительно обоженный при 1450°	3,87	1,85	52,2
Глинозем, дополнительно обоженный при 1750°	3,91	2,32	40,5

* Определение производилось методом плотной укладки выделенных монодисперсных частиц размером от 60 до 75 μ .

* Расчет $d_{\text{ср}}$ производился по формуле $d_{\text{ср}} = \frac{100}{\sum a_i/d_i}$, где a_i — содержание отдельной фракции в %, d_i — условный средний диаметр соответствующей фракции в микронах.

По мере повышения температуры обжига в пределах от 1450 до 1750° размалываемость глинозема ухудшается. Однако размалываемость технического глинозема, обожженного при более низких температурах (1100—1200°), хуже по сравнению с обжигом при 1450°. Это объясняется тем, что технический глинозем в большей своей части представляет собой γ -глинозем и отчасти гидрат, характеризующийся, по видимому, иной хрупкостью, чем α -глинозем.

С повышением температуры обжига увеличивается и абразивная способность глинозема. Так, при помоле глинозема обожженного при температуре 1100, 1450 и 1750°, в стальной мельнице в течение 40 час. намол железа в пересчете на Fe_2O_3 составляет, соответственно: 0,45; 2,7 и 8,0%.

Удаление намолотого железа осуществлялось путем его растворения в соляной кислоте и последующим многократным отстаиванием суспензии и декантацией раствора, содержащего $FeCl_3$ (остаток Fe_2O_3

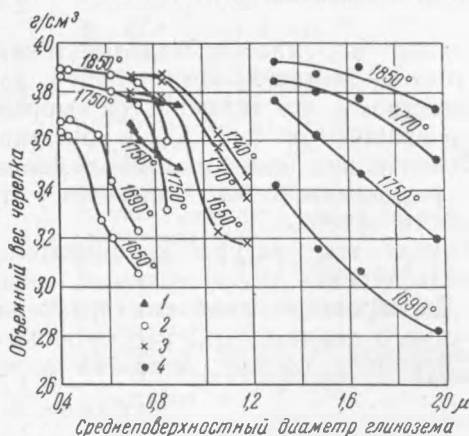


Рис. 1. Зависимость объемного веса корундового черепка при обжиге от степени измельчения $d_{ср}$ глинозема и температуры его предварительного обжига. Температуры обжига черепка помечены на кривых. Обжиг глинозема: 1—1100°, 2—1450°, 3—1630°, 4—1750°

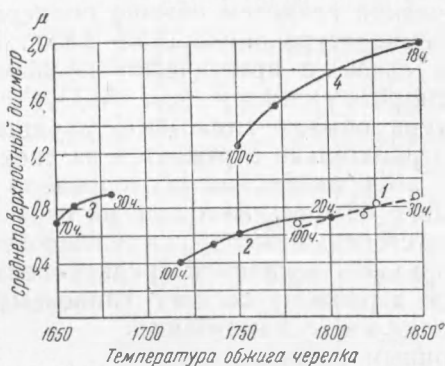


Рис. 2. Зависимость температуры спекания корундового черепка (объемный вес $\geq 3,80$) от степени измельчения глинозема $d_{ср}$, продолжительности его измельчения (в часах) и температуры предварительного обжига. 1—технический глинозем, обожженный при 1100°; 2—при 1450°; 3—при 1630°; 4—при 1750°

в отмытом глиноземе 0,055%). Описанная схема обработки глинозема обеспечивает высокую его чистоту, так как, помимо железа, удаляется и Na_2O . Благодаря этому содержание Al_2O_3 в исследуемых черепках достигает 99,7%.

Изучение спекаемости корундового черепка проведено на образцах, полученных литьем из водных суспензий глинозема различной температуры обжига и продолжительности помола. Обжиг образцов осуществлялся в интервале температур от 1650 до 1850° с выдержкой в 2 часа.

Результаты исследования, сведенные на рис. 2 и 3, устанавливают, что требуемая степень дисперсности глинозема $d_{ср}$, обеспечивающая получение полностью спекшегося черепка объемным весом не менее 3,80, зависит от температуры предварительного обжига глинозема (см. табл. 2). Одновременно от температуры обжига глинозема зависит и необходимая температура обжига изделий, обеспечивающая полное спекание черепка (объемный вес $\leq 3,80$). Наконец, как указывалось, температура предварительного обжига глинозема определяет степень дисперсности, достигаемую при его помоле, и необходимую про-

должительность помола в данных конкретных условиях (измельчение в стальной мельнице емкостью в 30 л с внутренним диаметром в 300 мм).

Указанная взаимная связь температуры предварительного обжига глинозема с минимальной необходимой его дисперсностью, соответствующей продолжительностью измельчения и температурой обжига, обеспечивающей полное спекание корундового черепка, иллюстрируется данными табл. 2 и рис. 1 и 2.

Из этих данных следует, что по мере повышения температуры предварительного обжига глинозема снижается требование к степени дисперсности, необходимой для получения спекшегося корундового черепка (с 0,65 μ для 1450° до 1,55 μ для 1750°).

Так как по мере повышения температуры обжига глинозема измельчение его ухудшается, то снижение требований к степени его дисперсности не сопровождается соответствующим сокращением сроков измельчения глинозема. Необходимая продолжительность измельчения для глинозема, предварительно обожженного при 1450°, 30 час.; при 1630°—30 час.; при 1750°—50—30 час.

Для получения полностью спекшегося черепка с объемным весом $\sim 3,80$ наиболее низкую температуру, лежащую около 1650°, требует глинозем, обожженный на 1630°. Для глинозема, обожженного при 1450°, минимальная температура такого спекания лежит около 1750°, а для глинозема, обожженного при 1750°, температура спекания лежит около 1770°. Таким образом, температура обжига глинозема в 1630° и по температуре обжига изделий и по минимально необходимой продолжительности измельчения является оптимальной.

Исходный технический глинозем, обжигаемый еще в производстве при 1100—1200° и представляющий собой в основном γ -Al₂O₃ (4⁻⁶) с удельным весом 3,51, несмотря на достижение при помоле высокой степени дисперсности ($d_{cp} = 0,70 \mu$), спекается лишь при предельно высокой температуре 1850°. Даже при этой температуре объемный вес черепка достигает лишь 3,77 г/см³. (Есть основание считать, что из гидрата глинозема, измельчение которого по сравнению с техническим глиноземом значительно ухудшается, не представится возможным получить полностью спекшийся черепок.)

Детально изученное спекание глинозема, предварительно обожженного при 1450°, устанавливает, что по мере повышения дисперсности глинозема температура его спекания снижается, а степень уплотнения увеличивается. Максимальное уплотнение корундового черепка из этого глинозема достигается при $d_{cp} = 0,57 \mu$, что соответствует следующему зерновому составу: 2—1 μ 30%; 1—0,5 μ 45%; 0,5—0,25 μ 20% и < 0,25 μ 5% (40 час. помола).

Однако дальнейшее измельчение, продолжавшееся вплоть до 100 час., при котором была достигнута дисперсность, характеризующаяся $d_{cp} = 42 \mu$ (зерновой состав: 2—1 μ 12%, 1—0,5 μ 46%, 0,5—0,25 μ 30%; < 0,25 μ 12%), не обнаружило ни увеличения уплотнения черепка, ни заметного снижения температуры спекания. Подобная закономерность наблюдается и для глинозема, предварительно обожженного при других температурах (см. рис. 1).

С другой стороны, увеличение содержания крупной фракции 5—1 μ сверх 25—35% или фракции 2—1 μ сверх 40—50% резко снижает

Таблица 2

Т-ра предварительного обжига глинозема в°	Т-ра спекания в° (объемн. вес 3,80 г/см ³)	Требуемая дисперсность глинозема	Соответствующая продолжительность, помола, час
1100	1850	0,70	50
1450	1750	0,65	30
1450	(1850)	(0,75)	(20)
1630	1650	0,75	60
1630	1700	0,90	30
1750	1770	1,55	50
1750	(1850)	(1,85)	(30)

предельную плотность корундового черепка, достигаемую на основе использования глинозема, обожженного при 1450°.

Как видно из рис. 2, увеличение продолжительности помола глинозема различного обжига в пределах от 20—30 до 100 час., сопровождающееся соответствующим увеличением его дисперсности, позволяет несколько снизить температуру обжига корундового черепка. Возможное при этом снижение температуры обжига лежит в пределах около 75°. Уменьшение степени измельчения исходного глинозема ниже известного предела, получающееся, в частности, при продолжительности помола в данных условиях менее 20—30 час., не позволяет получить плотно спекшийся черепок, даже при предельной опробованной температуре в 1850°.

Таким образом, проведенное исследование устанавливает, что с точки зрения необходимой продолжительности измельчения глинозема и температуры обжига корундовых изделий имеется оптимальная температура предварительного обжига глинозема, лежащая выше общепринятой температуры в 1450—1500°. Эта оптимальная температура обжига, повидимому, лежит в интервале 1550—1650°. Уточнить ее пока не представилось возможным.

Глинозем заводского обжига (1100—1200°) даже при высокой дисперсности ($d_{ср} = 0,70 \mu$) и температура обжига (1850°) не образует черепка с плотностью выше 3,77 г/см³.

Установленная настоящим исследованием способность глинозема, предварительно обожженного до более высоких температур, давать в обжиге плотный черепок при сравнительно менее высокой степени дисперсности может быть объяснена следующими соображениями.

Имеющиеся теоретические воззрения на процесс спекания в отсутствие жидкой фазы, как в области керамики, так и в порошковой металлургии, позволяют считать, что энергетическим источником этого процесса является свободная поверхностная энергия системы⁽⁷⁾ и свободная энергия нарушений кристаллической решетки^(8,9). По указанию Ивенсена⁽⁷⁾ для высокодисперсных систем с размером частиц порядка 1 μ решающее значение имеет энергия, обусловленная величиной поверхности⁽⁵⁾, для частиц более 10 μ — энергия нарушений кристаллической решетки.

Можно предполагать, что улучшение спекания глинозема повышенного предварительного обжига при сравнительно более грубой дисперсности ($d_{ср} = 0,75—0,90 \mu$) связано с более высокой удельной поверхностной энергией высокообоженного, закристаллизовавшегося в α -Al₂O₃ и затем тонко измельченного глинозема.

Результаты настоящего исследования устанавливают существование оптимальной температуры предварительного обжига глинозема (150—1650°), обеспечивающей возможность получения полностью спекшегося чисто корундового черепка с содержанием Al₂O₃ до 99,7% и объемным весом около 3,80 при более низкой температуре его обжига (1650—1700°).

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
6 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Степанов, Сборн. по производству керамических изоляторов. Центр. бюро техн. инфор. М. Э. П. СССР, 1946. ² А. К. Карклит, Н. В. Груздева, Огнеупоры, № 11 (1950). ³ Д. Н. Полубояринов, Е. С. Ершова, Тр. МХТИ им. Менделеева, в. 16 (1949). ⁴ Д. С. Белянкин, Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, в. 106 (1949). ⁵ Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Зап. Минерал. об-ва, в. 1, 65 (1948). ⁶ Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, в. 121, сер. петр., № 36, 64 (1950). ⁷ В. А. Ивенсен, ЖТФ, 20, в. 12 (1950). ⁸ Г. В. Кукольев, Е. Д. Дулавский, Сборн. работ Украинск. ин-та огнеупор., в. 10 (1939). ⁹ А. С. Бережной, Огнеупоры, № 6 (1948).

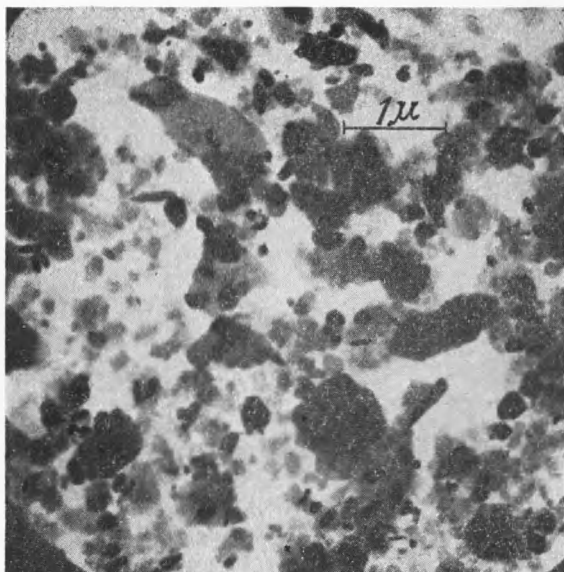


Рис. 2. Электронная фотография каолиновой глины из докембрия ЭССР. $\times 1$