

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ,
С. Г. ТРЕСВЯТСКИЙ и В. И. КУШАКОВСКИЙ

К ВОПРОСУ ОБ УТОЧНЕНИИ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Установленная в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ фаза — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (1), как известно, имеет большое техническое значение. Так, наличие в шамотных и электроплавных алюмосиликатных изделиях муллита повышает их термическую и химическую стойкость, а в фарфоровых изделиях улучшает также и электрические свойства. Вполне понятно, что вопросу образования муллита, его синтезу и его стойкости при плавлении, т. е. без выделения корунда, уделяется большое внимание.

Н. А. Торопов и Ф. Я. Галахов (2) в своих исследованиях системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в области с высоким содержанием глинозема установили, что плавление муллита происходит без разложения. Однако исследования Н. Е. Филоненко и И. В. Лаврова (2) не подтвердили данных указанных авторов.

Эти противоречивые данные явились для нас основанием для проведения исследований по уточнению диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в области с высоким содержанием глинозема. В своих исследованиях мы применили высокотемпературный термический анализ с использованием вольфрам-молибденовой термопары.

До последнего времени считали, что применение такой термопары ненадежно, так как ее электродвижущая сила не является устойчивой. Однако работами (3) было показано, что если применять очень чистые металлические проволоки, то могут быть получены воспроизводимые кривые градуировки. Эти данные были подтверждены нашими исследованиями. При многократном нагревании вольфрам-молибденовой термопары максимальные отклонения составляли $\pm 20^\circ$. Необходимо учесть, что вольфрамовые и молибденовые проволоки после нагревания становятся ломкими и требуют осторожного обращения с ними.

Термопары изготовлялись нами из вольфрамовой и молибденовой проволок диаметром 1,0/0,8 мм. Сварка проволок производилась в электрической дуге в нейтральной газовой среде, чтобы предохранить металл проволок от окисления. При исследовании проволоки термопары изолировались плотными трубочками из чистой окиси магния. Градуировка термопары производилась по температурам плавления х. ч. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (1540°), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1600°), Al_2O_3 (2050°) и $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (2135°). Градуировочная кривая представлена на рис. 1.

При исследованиях спай термопары помещался непосредственно в середине исследуемого вещества, плавление которого производилось в ти-

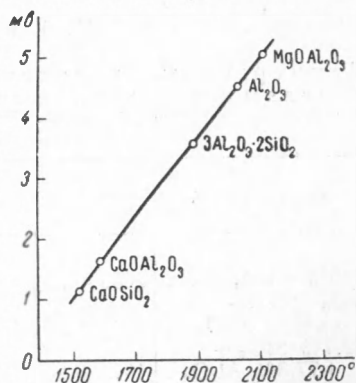


Рис. 1. Градуировочная кривая вольфрам-молибденовой термопары

гельке прямоугольной формы объемом до 2 см³, изготовленном из листового молибдена толщиной в 0,1 мм. Взаимодействия расплава системы Al₂O₃ — SiO₂ с молибденовым тиглем не наблюдалось.

Исследования проводились в печи с угольной трубой в среде нейтрального газа — аргона. Схемы печи и размещения термодпары и тигля в печи

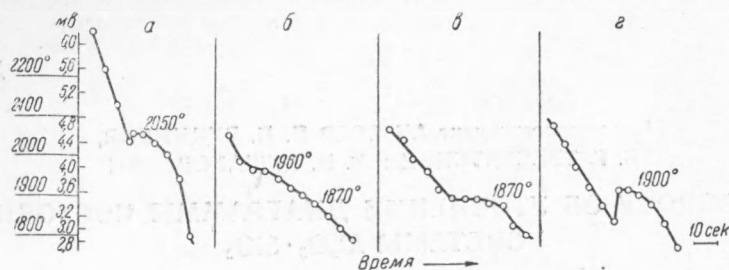


Рис. 2. Кривые охлаждения расплавленных смесей: а — Al₂O₃; б — смеси 15 вес. % SiO₂ и 85 вес. % Al₂O₃; в — смеси 22,7 вес. % SiO₂ и 77 вес. % Al₂O₃ (эвтектика); г — смеси 28 вес. % SiO₂ и 72 вес. % Al₂O₃ (муллит)

детально были ранее описаны нами при изучении систем CaO — CaF₂ и MgO — CaF₂ (4).

Замеры электродвижущей силы производились гальванометром с градуировкой на 17 мв с точностью ± 0,05 мв. Для устранения возникающих при опытах индукционных токов, идущих от магнитного поля печи, один конец термодпары был заземлен.

Температуры плавления и составы исследованных смесей

Состав в вес. %	Т. пл. в °	Т-ра эвтектики в °
100% Al ₂ O ₃ . . .	2050 ± 20	—
15% SiO ₂ + + 85% Al ₂ O ₃ . . .	1960 ± 20	1870 ± 20
22,7% SiO ₂ + + 77,3% Al ₂ O ₃ . . .	1870 ± 20	1870 ± 20
28% SiO ₂ + + 72% Al ₂ O ₃ . . .	1900 ± 20	—

В табл. 1 приведены полученные нами по кривым охлаждения температуры плавления указанных смесей.

Рентгеновский и микроскопический анализы сплавленного муллита не установили присутствия корунда. Сравнением полученной рентгенограммы сплавленного муллита с рентгенограммой α-Al₂O₃ (корунд) установлено, что муллит плавится без разложения.

Микроскопические исследования сплавленного муллита, произведенные В. В. Лапиным, показали, что в прозрачном шлифе образец представляет собой агрегат из удлиненных зерен муллита с характерными для него поперечными ромбическими (почти квадратными) сечениями, как это изображено на микрофотографии рис. 3.

В промежутках между муллитом располагается стекло. По иммерсионному определению светопреломление муллита нормальное: $N_g = 1,654 \pm 0,002$, $N = 1,642$. Светопреломление бесцветного стекла $N = 1,536$.

* Состав эвтектики взят из работы (2).

Ни в шлифе, ни в многочисленных исследованных иммерсионных препаратах не обнаружено ни одного зерна корунда.

Эти исследования, таким образом, подтвердили данные, полученные Н. А. Тороповым и Ф. Я. Галаховым (2).

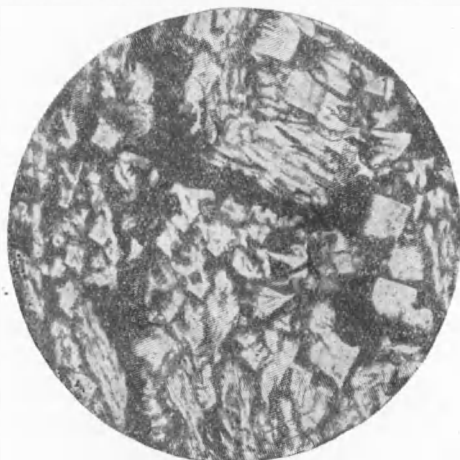


Рис. 3. Микрофотография сплавленного муллита без анализатора; $\times 150$

Температура плавления муллита, определенная нами, равна $1900 \pm 20^\circ$. Температура плавления эвтектики лежит между температурами плавления муллита и корунда, а именно равна $1870 \pm 20^\circ$. Небольшие расхождения в температуре плавления с данными Н. А. Торопова и Ф. Я. Галахова объясняются, вероятно, различием методов исследования. Указанные авторы определяли температуру плавления оптическим пирометром, что, естественно, менее точно.

Поступило
8 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Вернадский, Bull. Soc. fr. Minér., № 13, 256 (1890); N. L. Bowen, J. W. Greig, J. Ceram. Soc., 7, 238 (1924). ² Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, ДАН, 78, № 2, 299 (1951); Н. Е. Филоненко, И. В. Лавров, ДАН, 89, № 1, 141 (1953). ³ Н. Т. Greenaway, S. T. M. Johnstone, Marion K. McQuillan, J. Inst. Metals, 80, November, p. 3, 109 (1951). ⁴ П. П. Будников, С. Г. Тресвятский, ДАН, 89, № 3, 479 (1952); Укр. хим. журн., № 5 (1953).