Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. В. БЕЗНОСИКОВА и Д. Н. ПОЛУБОЯРИНОВ

К ПРОЦЕССУ ОБРАЗОВАНИЯ «ВТОРИЧНОГО» МУЛЛИТА

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 11 VIII 1954)

Синтез муллита на основе технического глинозема и огнеупорной глины получил в настоящее время широкое промышленное использование при производстве муллитовых огнеупоров ([1]) и электроизоляционных материалов ([2]). В период рекристаллизационного спекания муллитового черепка идет завершение роста кристаллов муллита, которые становятся видимыми под микроскопом ([3, 4]).

По мнению большинства исследователей ([5]), возникновение муллита при обжиге каолинитовых глин и каолинов связывается со вторым экзотермическим эффектом, т. е. происходит в интервале 1150—1200°. Д. С. Белянкин ([6]) высказал предположение о возникновении муллита в период первого экзотермического эффекта (950—1000°). В литературе не встречается данных о температурах возникновения муллита за счет взаимодействия искусственного глинозема и кремнезема, освобождающегося при кристаллизации муллита из разложившегося каолинита, или кварца. Недостаточно уточнены и температуры завершения образования этого так называемого «вторичного» муллита.

Настоящее исследование было предпринято в целях изучения температур возникновения и завершения образования муллита при взаимодействии искусственного глинозема с кремнеземом из природного сырья (глины, кварца и др.). Происходящие при обжиге изменения фазового состава смесей (возникновение муллита и исчезновение корунда и кристобалита) устанавливались методом рентгеновского анализа.

Определение количества муллита и корунда в различных стадиях обжига производилось методом подмешивания (эталон — NaCl) как к изучаемым объектам, так и к чистым препаратам ([7, 8]). Источником рентгеновских лучей служила электронная трубка БСВ с медным антикатодом. Рабочий режим трубки: 35 кв, сила тока 18 ма, экспозиция 4 и 6 час., камера В.Р.С.-3. Фотометрирование производилось на микрофотометре МФ-2.

В табл. 1 приведены характеристика исходных материалов, составы опытных масс, в которых соотношение Al_2O_3 и SiO_2 на прокаленный вес соответствовало 3 : 2, а также температуры возникновения муллита (над чертой) и завершения муллитообразования (под чертой). $\Sigma_{пл}$ — сумма плавней Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, R_2O в %; $d_{ср}$ — среднеповерхностный диаметр материалов в μ; в скобках указаны номера кривых рис. 1, 2 и 3. Обжиг опытных масс и исходных материалов проводился при температурах от 1200 до 1700° с интервалом в 100°, а для отдельных масс с интервалом в 50 и 25°. Средняя скорость нагрева масс при температурах выше 1200° составляла 40° в час.

Исследование установило, что температура возникновения и завершения образования муллита практически не зависит от предварительной термической обработки глинозема. Так, массы на основе всех исследуемых видов глинозема (исключая грубодисперсный электрокорунд) в со-

четании с каждой из разновидностей кремнеземсодержащего сырья дают совпадающие температуры возникновения * и завершения муллитообразования. Лишь глинозем, обожженный при 1450°, в массах с кварцем и кремнекислотой требует более высоких температур. В сочетании с глиной и каолином этот глинозем ведет себя аналогично гидрату и техническому глинозему. Муллитизация масс с электроплавленным корундом, характеризующимся грубой дисперсностью и совершенной кристаллизацией, протекает при более высоких температурах (начало +50°, конец +100°).

Таблица 1

Составы исследуемых масс и температуры их муллитизации

Виды искусственного глинозема	Виды кремнеземистого сырья			
	Глина $\Sigma_{пл}$ =4,2 %, $d_{ср}$ =0,6 μ	Каолин $\Sigma_{пл}$=2,2%, $d_{ср}$=0,9 μ	Кварц $\Sigma_{пл}$ =1,0 %, $d_{ср}$=2,0 и 4,6 μ	Кремнекислота $\Sigma_{пл}$ =0,4 %
Гидрат ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) $\Sigma_{пл}$ = 0,9% $d_{ср}$ = 1,4 μ	1300* / 1400	1300 / 1500	1300 / 1500	1300* / 1500
Заводск. обжиг при 1100—1200° γ- и α-Al_2O_3 $\Sigma_{пл}$ = 0,8% $d_{ср}$ = 0,6 μ	1300* / 1400 (*6*)	1300 / 1500	1300 / 1500	1300 / 1500
Обожженный при 1450° (α-Al_2O_3) $\Sigma_{пл}$ = 0,2% $d_{ср}$ = 0,6 μ	1270 / 1400 (*10*)	1300 / 1500 (*2*)	1325 / 1600 (*11*)	1400—1450 / 1600 (*14*)
Электроплавлен. (α-Al_2O_3) $\Sigma_{пл}$ = 0,4% $d_{ср}$ = 12,4 μ	1350 / 1500 (*15*)	—	—	—

* Фактически несколько ниже 1300°.

С другой стороны, массы на основе четырех исследуемых разновидностей кремнеземсодержащего сырья (независимо от вида глинозема) ведут себя различно. Наиболее низкими температурами возникновения муллита (1270°) и завершения муллитообразования (1400°) характеризуются массы с глиной. В массах с каолином муллит возникает при 1300—1325°, муллитизация завершается при 1450—1500°. Это различие в поведении масс с глиной и каолином обусловливается прежде всего увеличенным содержанием плавней в глине (4,2%) по сравнению с каолином (2,2%). Следует считать, что несколько более грубая дисперсность каолина не может здесь играть роли.

Температуры возникновения муллита в массах кварца с гидратом или техническим глиноземом лежат около 1300°, завершения муллитообразования — около 1500°. Несмотря на свою сравнительно грубую дисперсность, кварц начинает образовывать муллит при тех же температурах, что и тонкодисперсный кремнезем из разложившегося каолинита, находящийся в состоянии «взаимного проникновения». Повидимому, как это устанавливает рентгеновский анализ, переход α-кварца при 1200—1350° в α-кристобалит способствует началу образования муллита.

* Термический анализ масс №№ 6 и 10, доведенный до 1400°, не обнаружил (в области 1250—1350°) теплового эффекта образования «вторичного» муллита.

Сопоставление температур муллитизации масс, изготовленных на основе двух различных по дисперсности проб кварца, не обнаруживает расхождений.

Как показывает рентгеновский анализ, аморфная кремнекислота переходит в кристобалит при более низких температурах и активнее, чем кварц. Поэтому исходная тонкая дисперсность кремнекислоты не способствует образованию муллита. Муллитизация масс с кремнекислотой идет подобно массам с кварцем. Для отдельных масс отмечаются даже несколько более высокие температуры завершения муллитообразования.

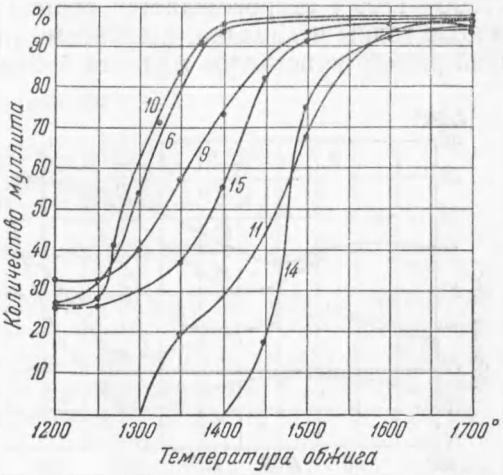


Рис. 1. Кинетика образования «вторичного» муллита

Предварительный обжиг глинозема при 1450° вызывает полный переход γ-глинозема в α-форму. Размеры кристаллов корунда при этом достигают 1 μ. Одновременное низкое содержание плавней (0,2%) в этом глиноземе задерживает образование муллита. Сочетание этого более инертного глинозема с кварцем и кремнекислотой, которые в интервале 1200—1350° перекристаллизовываются в кристобалит, ведет к повышению начала муллитообразования до 1325—1400° и завершения до 1600°. В массах с глиной и каолином, содержащих сравнительно большое количество плавней (в массе, соответственно, 2,2 и 1,4%), указанная кристаллизация корунда, очевидно, не отражается на температурах муллитообразования.



Рис. 2. Количество образовавшегося при 1250° муллита в зависимости от продолжительности выдержки

Рис. 1 иллюстрирует кинетику образования «вторичного» муллита в различных массах в зависимости от температуры их обжига. Количество муллита дано как среднее из определений для двух параллельных образцов, дающих отклонение от среднего значения в пределах ±5% (аналогичные данные были получены для корунда). Эта диаграмма иллюстрирует отмеченные выше особенности муллитообразования масс, основанных как на различном кремнеземсодержащем сырье, так и на глиноземе.

Рис. 2 характеризует процесс муллитизации во времени. Для массы *10* с глиной 20-часовая выдержка при 1250° доводит процесс муллитизации почти до конца (70% выхода муллита). При кратковременной выдержке (0,5 часа) начало муллитизации этой массы было обнаружено лишь при 1270° (рис. 1). Муллитизация массы с каолином (масса *9*) при этой температуре лишь начинается (за 20 час. образовалось 6% «вторичного» муллита, с 32 до 38%).

В целях установления связи между температурами завершения муллитизации и процессом спекания черепка для ряда обожженных при различных температурах масс были произведены петрографические исследования и определения изменения объемных весов. Определения объемных

весов (см. рис. 3) устанавливают, что спекание, как правило, начинается при температурах завершения муллитообразования (на рис. 3 эта температура отмечена крестом).

Петрографическое исследование установило, что при этой температуре начинает обнаруживаться мелкокристаллический муллит размером не больше 1 μ. Дальнейший обжиг вплоть до полного спекания черепка (1600—1700°) сопровождается ростом кристаллов муллита. Для масс на основе глины и каолина, независимо от природы глинозема, преобладающий размер кристаллов муллита в спекшемся черепке равняется 6—10 μ, а отдельные кристаллы достигают 30—40 μ. Для масс на основе кварца и кремнезема преобладает муллит размером 1—3 μ, отдельные его кристаллы достигают 6—10 μ.

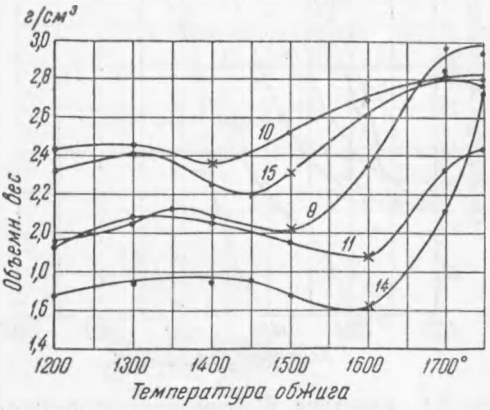


Рис. 3. Взаимная связь температуры завершения муллитообразования и спекания черепка

Произведенное исследование устанавливает следующее влияние важнейших факторов на температуры возникновения и завершения образования «вторичного» муллита.

Природа компонентов смеси синтетического муллита не оказывает решающего влияния на температуры муллитообразования. Присутствие плавней способствует муллитообразованию. Известные колебания в дисперсности тонкоизмельченного сырья не оказывают существенного влияния на процесс мулитизации. Спекание черепка начинается после завершения муллитообразования. При спекании идет рост кристаллов муллита от размера менее 1 μ вплоть до 10 μ. Размеры кристаллов муллита у спекшегося черепка на основе глинистых материалов больше, чем на основе кварца или кремнезема. Возможно, что на размер кристаллов в спекшемся черепке оказывает влияние количество плавней, в нем содержащихся.

Научно-исследовательский институт
строительной керамики

Поступило
31 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Н. Полубояринов, Огнеупоры, № 3 (1954). [2] И. Я. Юрчак, Тр. ГИКИ, в. 4, 30 (1952). [3] Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, ДАН, 62, 803 (1948). [4] Л. Ф. Шулико, Условия получения и спекания муллита, синтезированного из глинозема и глинистых минералов. Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952. [5] Э. К. Келер, А. И. Леонов, Усп. хим., 22, в. 3 (1953). [6] Д. С. Белянкин, Тр. 2-го совещ. по экспер. минералогии и петрографии, Изд. АН СССР, 1937; Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, Петрография технического камня, Изд. АН СССР, 1952, стр. 82. [7] М. Шапиро, Ю. Курдиновский, Сталь, № 9 (1933). [8] Б. Я. Пинес, Тр. ВНИИО, в. 37, Харьков (1936).