Известия АН Армянской ССР, Науки о Земле, 3, 69—74, 1969

Х. О. ГЕВОРКЯН

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕРМОГРАММА ИСКУССТВЕННОЙ СМЕСИ КАОЛИНА, КВАРЦА И ПОЛЕВОГО ШПАТА

В технической петрографии ряд исследований посвящено изучению искусственных смесей каолина, кварца и полевого шпата, которые имеют большое применение в производстве тонкокерамических изделий типа фарфора. Тончайшие микроструктурные особенности строения таких материалов описаны в работах Д. С. Белянкина [1], В. В. Лапина [2] и др.

За последние годы метод комплексного термического анализа получил применение как для изучения структурных изменений, происходящих в минералах при нагревании, так и для установления минерального состава смеси. Комплексный термический анализ одновременно использует несколько различных способов—термогравиометрию, дилатометрию, тепловые эффекты и др. При этом дилатометрическая кривая часто оказывается более чувствительным способом регистрации термического процесса, чем обычная дифференциальная температурная кривая.

В табл. 1 приведен состав исходного сырья, примененного в настоящей работе для термографического исследования смеси каолина, кварца и полевого шпата.

Таблица 1

Исходные материалы	Содержание окислов (в %)							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	п. п. п.
Каолин, Просяновский	46,69	37,42	0,44	0,79	0,55	0,12	0,80	13,35
Полевой шпат, Чупинский	64,74	19,10	0,10	0,19	0,17	2,44	12,51	0,71
Кварц (жильный)	99,1	0,28	0,13	0,09	0,20	—	—	—

После предварительного тонкого помола исходных материалов, была приготовлена смесь, содержащая 42% каолина, 28% кварца и 30% полевого шпата. Перемешивание смеси производилось в фарфоровой мельнице в течение 16 часов.

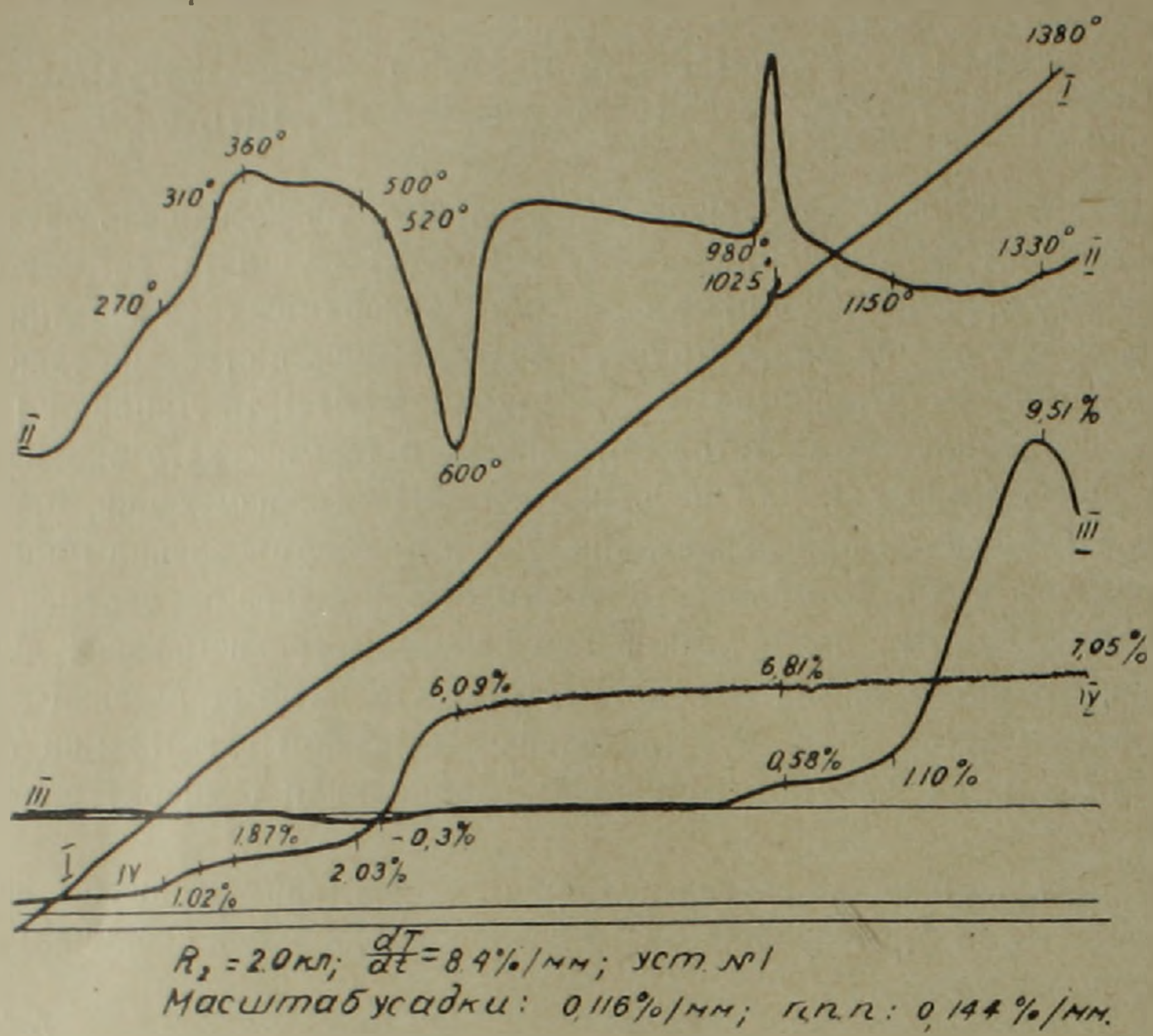
Комплексная термограмма смеси* была получена на установке ГИЭКИ, которая разработана и описана [3] Г. Н. Воронковым.

Полученная комплексная термограмма (рис. 1) включает кривую изменения веса (IV), дилатометрическую кривую (III) и дифференциальную температурную кривую (II).

---

* Термограммы для других смесей каолина, кварца и полевого шпата не приводятся, так как они имеют такой же характер, с небольшими отклонениями.

Как можно видеть, между этими кривыми имеется хорошее соответствие отклонений, которые по разному регистрируют одни и те же термические процессы.



Фиг. 1. Комплексная термограмма искусственной смеси каолина, кварца и полевого шпата. I — температурная кривая; II — дифференциальная кривая; III — дилатометрическая кривая; IV — кривая изменения веса.

Результирующее действие двух явлений: термического расширения и усадки, выражается дилатометрической кривой, на которой можно выделить пять периодов обжига, отличающихся по характеру объемных изменений:

I период от 20 до 520°С—соответствует термическому расширению, когда еще не происходит существенных структурных изменений массы: одновременно происходит небольшое изменение веса (до 2—3%), связанное с удалением адсорбированной влаги.

II период—происходит усадка—ускоренная от 520 до 600°С и затем медленная от 600 до 980°С. Ускоренная усадка соответствует эндотермическому эффекту на температурной кривой, что выражает дегидратацию каолина и на кривой изменений веса наблюдается участок резкого уменьшения веса.

III период—усадка, ускоренная от 980 до 1125°С и замедленная от 1025 до 1150°С. Сравнение с дифференциальной температурной кривой показывает соответствие ускоренной усадки первому экзотермическому эффекту, который обусловлен структурными изменениями каолинитового вещества.

IV период—от 1150 до 1330°С—резкое уменьшение объема, связанное с плавлением полевого шпата.

V период—выше 1330°С—наблюдается некоторое увеличение объема, что может быть объяснено как полиморфными превращениями кварца, так и вторичным порообразованием.

Для толкования процессов, наблюдаемых на кривых комплексной термограммы, приготовленную смесь каолина, кварца и полевого шпата в виде прессованных образцов (10,0×1,0×0,5 см) обжигали в лабораторной силитовой печи при разных температурах от 950 до 1400°С, со скоростью нагрева 3° в минуту и выдержкой в течение 150 минут при каждой температуре, с последующим микроскопическим описанием шлифов обожженных образцов, изученных с помощью поляризационного микроскопа.

Таблица 2

Т-ра обжига °С	Компоненты сырьевой смеси		
	каолин	полевой шпат	кварц
950 ↓ 1100	Криптокристаллическое вещество со слабым двупреломлением	Неизмененная структура полевого шпата, с полисинтетическими двойниками	Угловатые зерна кварца без изменений
↓ 1200	Криптокристаллическое вещество, содержащее дисперсный муллит	Слабое оплавление по краям зерен. Редкие зерна с полисинтетическими двойниками	Угловатые зерна с тонкой каемкой метакристобалита (N = 1,485)
↓ 1350	Муллитизированное криптокристаллическое вещество, по контакту со стеклом содержит игловидный муллит	Неоднородное полевошпатовое стекло, содержащее игловидный муллит	Заметное оплавление зерен, окруженных каемкой метакристобалита (N = 1,486). Кремнезем-полевошпатовое стекло
↓ 1400	Муллитизированная криптокристаллическая масса (N=1,525—1,535), часто содержит игловидный муллит	Развитая стеклофаза (N=1,490—1,500) с участками игловидного муллита часто на границе округлых пор	Немного оплавленных зерен кварца (5—30 мк) с каемкой метакристобалита. Кремнезем-полево-шпатовое стекло

В табл. 2 приведена температурная последовательность микроструктурных изменений при обжиге смеси каолина, кварца и полевого шпата.

Приведенные данные (табл. 2), показывают, что в изучаемых составах главными процессами являются муллитизация и стеклообразование.

Наибольшей сложностью характеризуется состав стекловидной фазы; последняя меняется в зависимости от температуры нагрева и количественного соотношения трех компонентов сырьевой смеси. Кроме то-

го гомогенизация стеклофазы весьма замедляется из-за высокой вязкости расплава, в результате чего даже в пределах одного и того же участка стекло неоднородно, что хорошо устанавливается измерением его показателя преломления.

Разнообразие стекол и переменность их состава затрудняет создание четкой классификации разновидностей стекловидной фазы в тонкокерамических продуктах; только с оговоркой о все еще недостаточной изученности стеклофазы, следует принять, что в тонкокерамических продуктах можно различать:

I. Полевошпатовое стекло (N=1,491).

II. Кремнезем-полевошпатовое стекло, окружающее зерна остаточного кварца (N=1,468).

III. Кремнезем-полевошпатовое стекло с включениями муллита (N=1,495).

IV. Стекло в пределах частиц измененного каолинита (N=1,550).

На основании вышеприведенных данных, а также с учетом результатов предыдущих исследований (4,5) можно сделать заключение о том, что при нагревании искусственной смеси каолина, кварца и полевого шпата происходят следующие процессы:

I. **До 1150°С**—процессы в твердой фазе, это—

а) изменения каолинита при нагревании; несмотря на отсутствие общепринятого толкования этих процессов, тем не менее на основании многих экспериментальных данных, их объяснение можно представить в следующем виде: сперва от 400 до 650°С эндотермическая реакция, обусловленная дегидратацией каолинита и образованием метакаолинита

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$$

Затем от 930 до 1050°С экзотермическая реакция распада метакаолинита в результате разрыва связей между ионами Si^{4+} и Al^{3+} с одновременной кристаллизацией аморфного глинозема в $\gamma - Al_2O_3$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow \gamma - Al_2O_3 + 2SiO_2$$

Около 1150°С—реакция с небольшим экзотермическим эффектом, соответствующая образованию первичного муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) из окислов;

б) полиморфное превращение $\beta \rightarrow$ кварц (при 573°С);

в) изменения внутри кристаллической решетки полевого шпата (350—850°С), связанное с диффузионным перемещением катионов в решетке и превращением ортоклаза в санидин.

Продуктами нагрева до 1150°С являются кварц, полевой шпат и каолинитовый остаток, включающий первичный муллит и избыточный аморфный кремнезем.

II. **От 1150 до 1200°С**—развитие муллитизации и превращение аморфного кремнезема в кристобалит. Одновременно происходит плавление полевого шпата и адгезионное смачивание твердых частиц раствором.

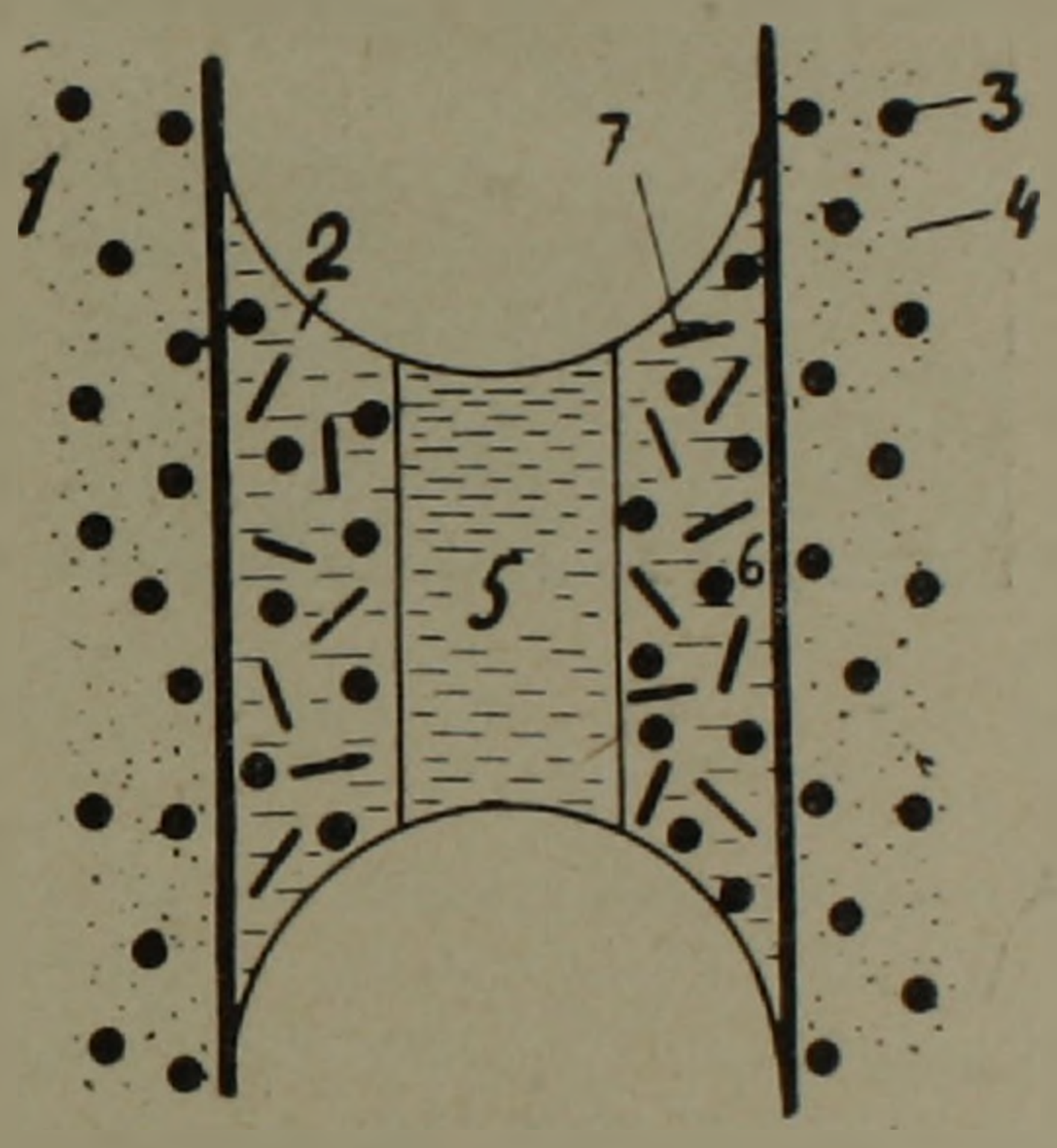
III. **От 1200 до 1250°С**—взаимодействие полевошпатового расплава с твердыми частицами: а) растворение каолинитового кремнезема в жидкой фазе с образованием кремнезем-полевошпатового расплава;

б) по контурам зерен кварца происходит периферическое оплавление и в результате образуется каемка жидкой фазы, представляющая также кремнезем-пеловошпатовый расплав.

IV. **От 1250 до 1400°С**—процессы перекристаллизации:

а) в результате растворения SiO_2 расплав становится более кислым, по сравнению с чистым полевошпатовым расплавом, что вызывает растворение муллита;

б) насыщение расплава ионами Al^{3+} и последующая кристаллизация вторичного муллита игловидной формы. Эти процессы, протекающие в основном в точках соприкосновения зерен измененного каолина с жидкой фазой, приводят к образованию контактной зоны, представленной схематично на рис. 2;



Фиг. 2. Схема образования контактной зоны. 1— каолинитовый остаток; 2— контактная зона; 3— первичный муллит; 4— аморфный кремнезем; 5— полевошпатовый расплав; 6— кремнезем-полевошпатовый расплав; 7— вторичный муллит.

в) уменьшение количества остаточного кварца; при этом увеличивается слой кремнезем-полевошпатового расплава в результате взаимодействия кварца с жидкой фазой;

г) образование изотропного метакристобалита вокруг зерен кварца;

д) появление замкнутых пор сферической формы, что объясняется следующим образом: в обжигаемой массе образуется газовая фаза, содержащая воздух, водяной пар и углекислоту. При высоких температурах обжига, происходит увеличение количества стекловидной фазы и уменьшение ее вязкости; при этом расширение газовых пузырей вызывает пластическую деформацию расплава с образованием сферических пор.

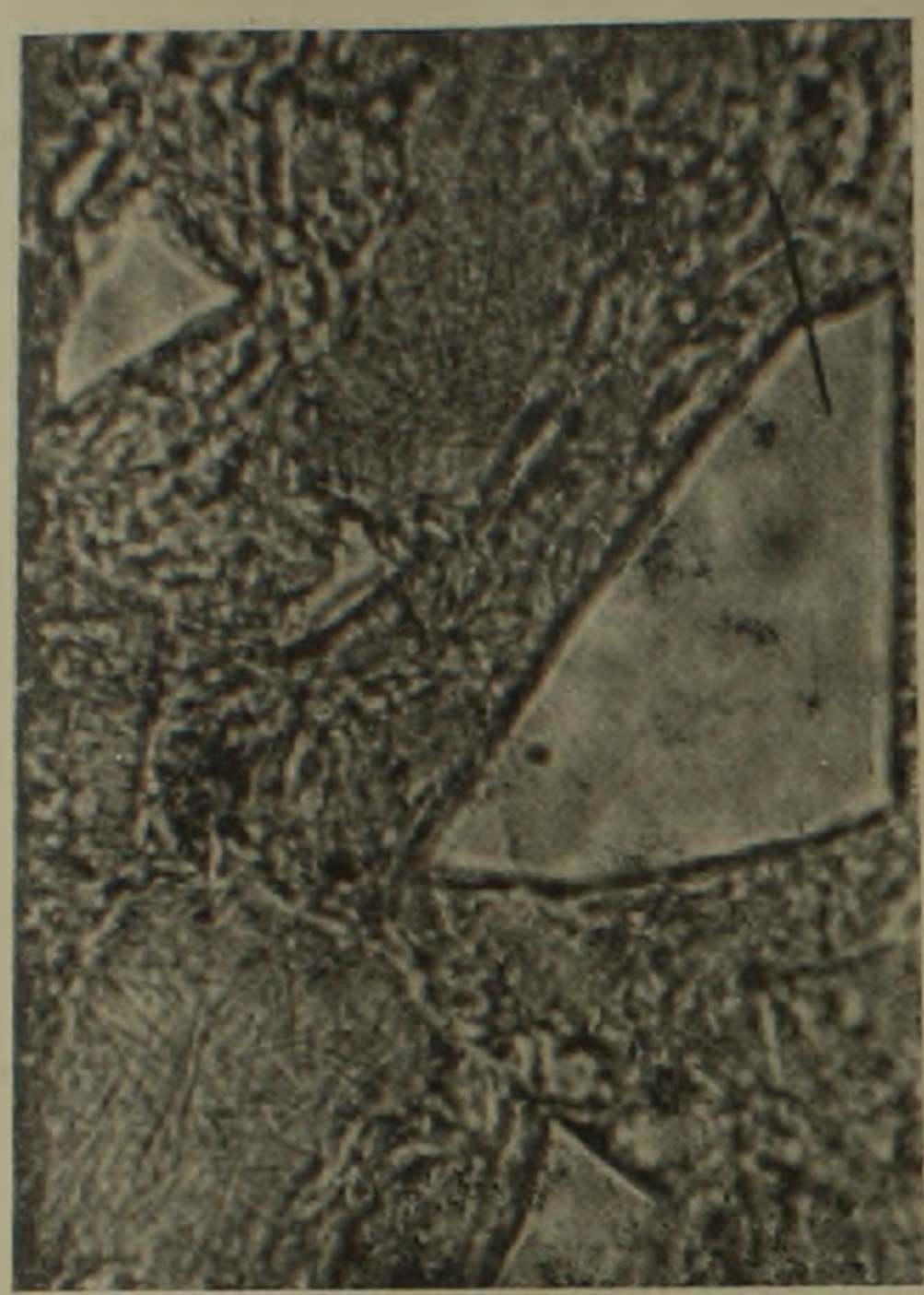
В результате вышеперечисленных процессов обжига искусственной смеси каолина, кварца и полевого шпата образуется тонкокерамический

продукт (типа фарфора), микроструктура которого (рис. 3) в наиболее завершенном ее состоянии включает:

а) первичный муллит;

б) кристобалитизированный кремнезем;

в) полевошпатовое стекло;



Фиг. 3. Смесь каолина, кварца и полевого шпата, обожженная при 1350°С (без анализатора, ×580).

г) кремнезем-полевошпатовое стекло;

д) игловидный (вторичный) муллит;

е) оплавленный кварц;

ж) слой метакристобалита вокруг зерен кварца;

з) поры округлой формы, замкнутые.

Ереванский политехнический институт

Поступила 23.X.1968.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. В.** Петрография технического камня. Изд. АН СССР, М., 1952.
2. **Лапин В. В.** Физико-химические основы керамики. Промстройиздат, М., 1956.
3. **Воронков Г. Н.** Труды IV совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. Вып. II, М., 1953.
4. **Будников П. П., Геворкян Х. О.** Фарфор, Росгизместпром, М., 1955.
5. **Геворкян Х. О.** Известия АН Арм. ССР (техн. н.), XXI, № 2, 1968.