

## ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СЛЮДЯНОЙ ШИХТЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ

П. Г. УСОВ, Э. Н. БЕЛОМЕСТНОВА, В. И. ВЕРЕЩАГИН

(Представлена научным методическим семинаром ХТФ)

Ввиду сложности процессов, идущих в многокомпонентной фторфлогопихтовой шихте, характер их предварительно изучался на двухкомпонентной смеси тальк—кремнефтористоводородный калий. Состав смеси соответствовал стехиометрическому соотношению элементов тетрасиликатной слюды ( $\text{KMg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ).

На термограмме этой смеси при температуре 300—400° С имеется экзотермический эффект. Рентгенофазовый анализ продуктов, прогретых до такой температуры, фиксирует некоторое снижение интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (4,7; 2,88; 2,35); появления какой-либо новой фазы не обнаруживает. Микроскопический анализ показывает, что зерна  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  стали несколько мельче, а на периферии зерен талька появляются чрезвычайно мелкодисперсные новообразования с низким показателем преломления. В литературе [1] имеются сведения, что при температуре ниже 500° С в слюдяной шихте образуется  $\text{KMgF}_3$ . Можно предполагать, что этот низкотемпературный экзотермический эффект и связан с образованием фторида калия-магния. Потери веса слюдяной шихты в интервале температур от 20 до 600° С значительно меньше теоретических, по всей вероятности, большая часть выделяющегося при разложении кремнефтористоводородного калия адсорбируется на поверхности талька.

Первые существенные изменения фазового состава зафиксированы в шихте, прогретой до 600° С, на рентгенограмме этой шихты появляются дифракционные максимумы, соответствующие  $\text{KMgF}_3$  (2,82; 2,29; 1,92; 1,62),  $\alpha$ -кристоболита (4,03) и слюды (3,3). В узком интервале температур 700—780° С в слюдяной шихте происходят существенные изменения. На кривой ДТА появляется очень выразительный экзотермический максимум, величина потерь на кривой ДТГ приближается к теоретической.

Микроскопический и рентгенофазовый анализ продуктов обжига при температуре  $760^{\circ}\text{C}$  показал, что в шихте резко возросло количество  $\text{KMgF}_3$  и  $\alpha$ -кристаболита, количество талька значительно уменьшилось, кремнефтористоводородный калий отсутствует.

Столь энергичное протекание процесса связано с тем, что проходит в условиях активного разложения  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Расчеты показали, что в интервале температур  $600$ — $780^{\circ}\text{C}$  происходит улетучивание более половины фтора, теряемого в процессе нагрева от  $20$  до  $1000^{\circ}\text{C}$ . При температуре  $800$ — $850^{\circ}\text{C}$  на термограмме имеется слабый экзотермический эффект, соответствующий процессу слюдообразования. Кроме того, на термограмме шихты имеются два эндотермических эффекта: первый (при температуре  $850$ — $900^{\circ}\text{C}$ ) связан с разложением талька, второй (при температуре  $1050^{\circ}$ ) — с плавлением непрореагировавшей  $\text{KMgF}_3$ . Для изучения фазовых изменений в шихте нормального фторфлогопита ( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ), брикеты и шихты стехиометрического состава обжигались при температуре  $700$ ,  $800$ ,  $900$ ,  $1000$ ,  $1100$ ,  $1200^{\circ}\text{C}$  с различными выдержками. Продукты подвергались рентгенофазовому и микроскопическому анализу.

Результаты показали, что все процессы во фторфлогопитовой шихте сдвигаются в область более высоких температур по сравнению с тетрасиликатной шихтой. При скорости нагрева печи  $10$  градусов в минуту первые кристаллы фторфлогопита обнаружены в шихте, обожженной при  $800^{\circ}\text{C}$ .

На рентгенограмме смеси, прогретой до  $800^{\circ}\text{C}$ , наряду с линиями исходных компонентов появляются линии, соответствующие  $\text{KMgF}_3$  ( $2,8$ ;  $2,29$ ;  $1,99$ ) и слюды ( $9,71$ ;  $3,31$ ;  $1,98$ ). По мере повышения температуры обжига количество слюды в шихте увеличивается.

Опыт показал, что скорость синтеза сильно зависит от температуры. Даже длительная выдержка ( $10$  часов) при температурах  $800$ ,  $900^{\circ}\text{C}$  не приводит к завершению реакции слюдообразования. При температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  синтез практически полностью заканчивается за  $3$ — $4$  часа, при  $1200^{\circ}\text{C}$  —  $0,5$ — $1$  час. Анализ продуктов обжига слюдяных шихт на основе тальков, дегидратированных в различной степени, показал, что они содержат практически одинаковое количество примесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Eitel, R. A. Hatch, M. V. Denni. J. Amer. Cer. Soc., 36, 341—348, 1953.
-