

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 фтор-флогопихтовой шихте, характер их предварительно изучался на двух-компонентной 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 K_2SiF_6 (4,7; 2,88; 2,35); появления какой-либо новой фазы не обнаруживает. Микроскопический анализ показывает, что зерна K_2SiF_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 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 KMgF_3 (2,82; 2,29; 1,92; 1,62), α -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°С показал, что в шихте резко возросло количество KMgF_3 и α -кристоболита, количество талька значительно уменьшилось, кремнефтористоводородный калий отсутствует.

Столь энергичное протекание процесса связано с тем, что проходит в условиях активного разложения K_2SiF_6 . Расчеты показали, что в интервале температур 600—780°С происходит улетучивание более половины фтора, теряемого в процессе нагрева от 20 до 1000°С. При температуре 800—850°С на термограмме имеется слабый экзотермический эффект, соответствующий процессу слюдообразования. Кроме того, на термограмме шихты имеются два эндотермических эффекта: первый (при температуре 850—900°С) связан с разложением талька, второй (при температуре 1050°) — с плавлением непрореагировавшей 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°С 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°С.

На рентгенограмме смеси, прогретой до 800°С, наряду с линиями исходных компонентов появляются линии, соответствующие 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°С не приводит к завершению реакции слюдообразования. При температуре 1100°С синтез практически полностью заканчивается за 3—4 часа, при 1200°С — 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.
-