

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВЛЕННОГО ТАЛЬКА

П. Г. УСОВ, В. И. ВЕРЕЩАГИН, Н. В. СОБОРА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

В последние годы зародился и развивается новый метод изготовления силикатных изделий — кристаллизацией стекол определенного состава. Тальк является основным сырьем многих керамических материалов специального назначения, поэтому исследование процессов и продуктов кристаллизации расплава состава талька представляет практический и теоретический интерес. Исследована кристаллизация талька Онотского месторождения химического состава: (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав талька
Онотского месторождения

п.п.п.	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Сумма
5,00	62,00	32,22	0,20	0,28	0,30	100,00

Теоретический состав талька выражается уравнением — $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или в процентах MgO —31,74; SiO_2 —63,5 и H_2O —4,8. При обжиге тальк разлагается по реакции $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3(\text{MgSiO}_3) + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с образованием 83,5% метасиликата магния и 16,5% — кремнезема. В бинарной системе MgO — SiO_2 тальк располагается вблизи эвтектики состава MgO = 35,1% и SiO_2 = 64,9% с температурой плавления — 1543°. Температура начала плавления талька равна 1543°, с образованием первичного расплава в количестве 95,7%. Плавление талька заканчивается при температуре около 1590°. По данным Боуэна и Андерсена [1], в равновесии с расплавом талька находятся кристобалит и клиноэнстатит. В литературе имеются указания, что кристаллизационная способность расплавов состава талька и метасиликата магния является высокой [2]. Вейль пишет, что вообще чистые вещества или системы с температурой плавления выше 1400° трудно получить в виде стекла.

Плавление талька проводилось в криптоловой печи в корундовых и из двуокиси циркония тиглях емкостью 30 г при температуре 1600°.

Пробы I; П-а и П-б — расплавлены и без выдержки в расплавленном состоянии охлаждены: проба-1 — на воздухе в течение 30 минут, а пробы П-а и П-б — вместе с печью в течение 12—18 часов соответственно. Проба III в расплавленном состоянии, при температуре 1600° выдерживалась 30 минут и охлаждена вместе с печью. Пробы IV и V плавилась в тиглях из двуокиси циркония с выдержкой в расплавленном состоянии при температуре 1600° — 2 часа. Расплав пробы IV —

охлажден вместе с печью, а проба V — резко на воздухе. В тигле пробы 1 по высоте образовались две зоны — верхняя I-а и нижняя 1-б.

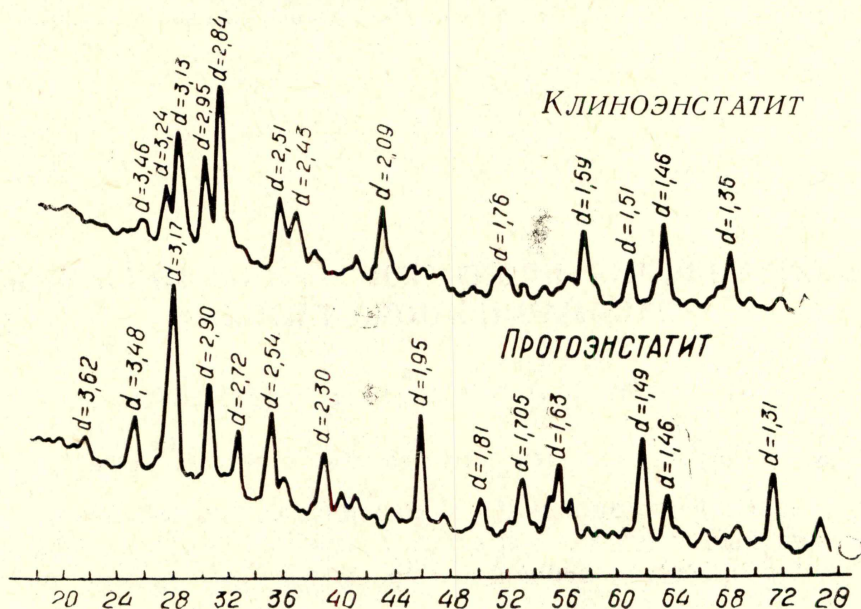


Рис. 1. Рентгенограммы эталонов клиноэнстатита и протоэнстатита

Верхняя зона (1-а) сложена в основном протоэнстатитом с размером кристаллов до 0,012—0,015 мм. Клиноэнстатит имеет подчиненное

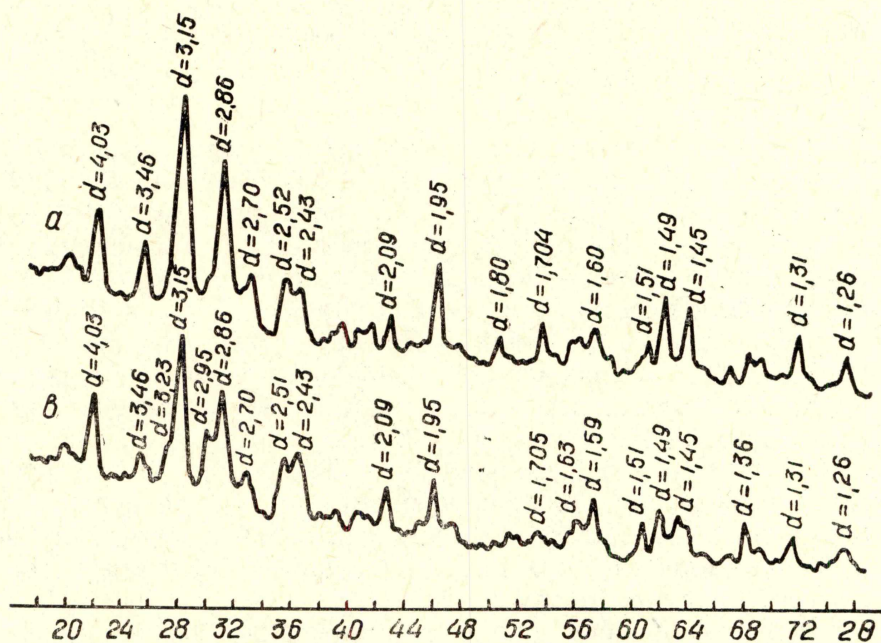


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов кристаллизации расплавленного талька при резком охлаждении расплава на воздухе: а — верхняя зона тигля, б — нижняя зона тигля

значение. Стекла по данным оптического анализа около 20%. Результаты оптических исследований подтверждаются и данными рентгеновского анализа (рис. 2, кривая а). Наряду с протоэнстатитом и кли-

ноэнстатитом в этой пробе рентгеном устанавливается кристобалит — $d = 4,03$, последний петрографическим методом отмечен не был. Нижняя часть тигля (1-6) сложена кристаллами неправильной формы, таблитчатыми и слегка вытянутыми размером до $0,011$ мм с показателем светопреломления $N_g = 1,660$. Протоэнстатит фиксируется в незначительных количествах в виде волокнистых агрегатов с суммарным показателем светопреломления $N = 1,616$. Стекла — $15 \div 20\%$. Клиноэнстатитовая форма метасиликата магния устанавливается и рентгеном (рис. 2, кривая *в*). Протоэнстатитовые индексы выражены слабее. Рентгеном в закристаллизованной фазе этой зоны отмечается кристобалит.

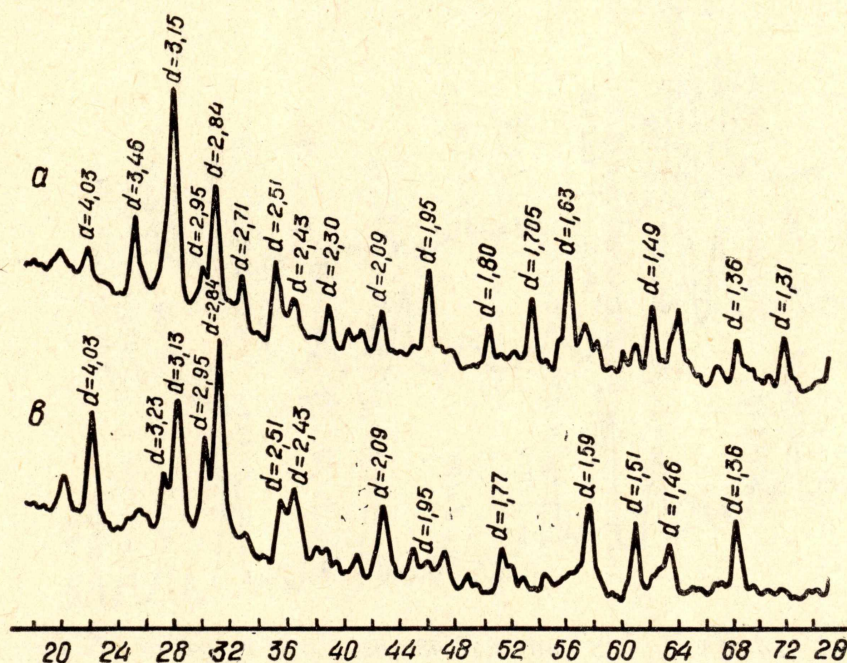


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов кристаллизации расплавленного талька при медленном охлаждении расплава: *а* — в течение 12 часов; *в* — в течение 18 часов

В пробе П-а под микроскопом устанавливаются протоэнстатит и клиноэнстатит примерно в равных количествах. Протоэнстатит в виде волокнистых агрегатов длиной $0,012$ — $0,015$ мм до $0,056$ мм с показателем светопреломления $N'_g = 1,618$. Клиноэнстатит находится в виде таблитчатых и удлиненно-призматических кристаллов размером от $0,030 \times 0,030$ до $0,130 \times 0,050$ мм с показателем светопреломления $N_g = 1,661$ и $N_p = 1,652$. Количество стекла около 15 — 20% .

Преобладающей формой метасиликата магния в кристаллической фазе устанавливается протоэнстатит. Клиноэнстатит имеет подчиненное значение. В незначительном количестве фиксируется кристобалит (рис. 3, кривая — *а*).

В пробе П-б, охлажденной в течение 18 часов, преобладает клиноэнстатит в форме хорошо образованных кристаллов размером от $0,025$ до $0,050$ мм с полисинтетическими двойниками. Показатель светопреломления кристаллов $N_g = 1,660$.

Протоэнстатита немного, он находится в виде волокнистых агрегатов размером до $0,015$ мм с показателем светопреломления $N_{cp} = 1,616$. Отчетливо видны зерна кристобалита размером от $0,007$ до $0,012$ мм. Количество стекла около 15% .

Данные оптических исследований хорошо согласуются с рентгеновским анализом (рис. 3, кривая — в). Клиноэнстатитовый состав кристаллической фазы здесь выражен очень четко. Совершенно отчетливо фиксируется и кристобалит.

Проба III — расплав после 30-минутной выдержки охлажден вместе с печью — сложена клиноэнстатитом (кривая *a*, рис. 4). Протоэнстатит имеет подчиненное значение. Кристобалит как рентгеном, так и петрографическим анализом не устанавливается.

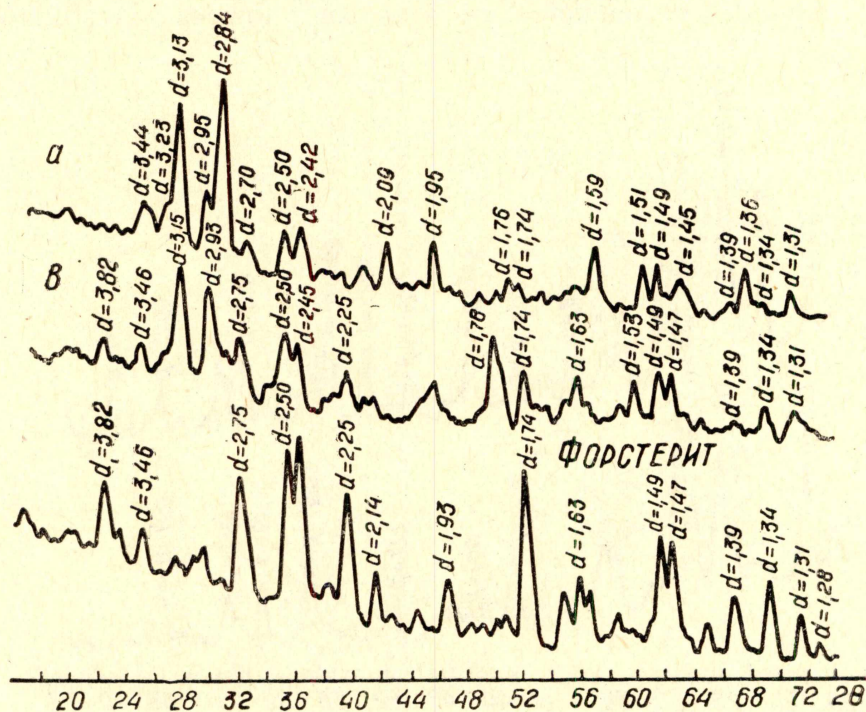


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов кристаллизации расплавленного талька, охлажденного вместе с печью — медленно: *a* — расплав выдерживался при 1600° — 30 минут, *б* — расплав выдерживался при 1600° — 2 часа; *с* — рентгенограмма форстерита — эталона

Проба IV — с выдержкой расплава в течение двух часов и охлажденной вместе с печью — имеет более сложный фазовый состав. Преобладающей кристаллической фазой является протоэнстатит. Он образует пластинчатые кристаллы и достаточно крупные волокнистые агрегаты размером до 0,110 мм с показателем преломления $n_{\text{ср}} = 1,616$. Вторым по количеству является клиноэнстатит. Кристобалит не устанавливается как оптическим, так и рентгеновским методами анализа. Рентгеном отчетливо фиксируется форстерит. Его индексы представлены на рентгенограмме *б* рис. 4, именно: $d = 3,82$; $d = 2,75$; $d = 2,50$; $d = 2,45$; $d = 2,25$; $d = 1,74$, $d = 1,49$ и $d = 1,47$. На этом же рисунке для сравнения приведена рентгенограмма форстерита. Кроме перечисленных фаз в продуктах кристаллизации устанавливается двуокись циркония (ZrO_2), перешедшая из тигля, в результате растворения в расплаве. Количество стекла составляет 15—20%.

Проба V, сваренная с двухчасовой выдержкой и охлажденная на воздухе, резко по высоте тигля имеет три зоны. Верхняя зона (V-a) сложена в основном стеклом, примерно на 50—60%. Кристаллическая фаза представлена протоэнстатитом в виде тонкозернистых агрегатов

размерами мельче 0,001 мм с суммарным показателем светопреломления $N = 1,616$.

Рентгенограмма этой зоны кристаллических фаз не выявляет, вследствие высокого содержания стекла (рис. 5, кривая *a*) и несовершенства решеток кристаллов.

Средняя зона (V-б) — содержит стекла 25—30%. Кристаллическая фаза представлена волокнистыми агрегатами протоэнстатита размером до 0,040 мм с показателем светопреломления $N_g = 1,618$. Наличие больших дефектов решеток кристаллов пики рентгенограмм выражены слабо (рис. 5, кривая — *в*).

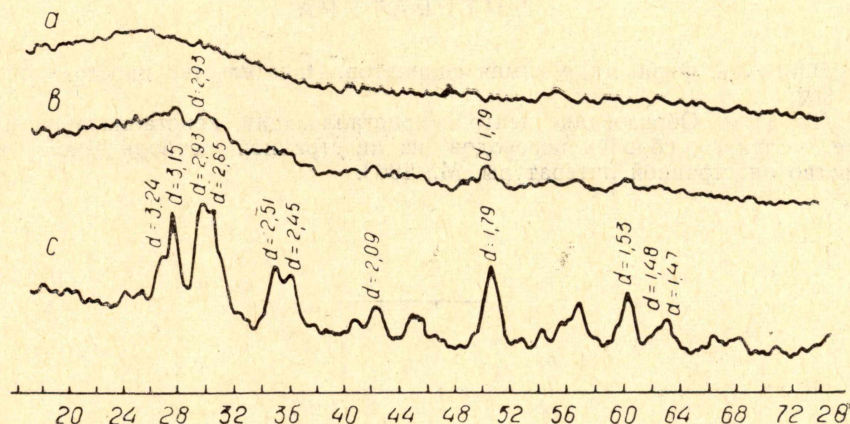


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов кристаллизации расплавленного талька, полученного с выдержкой при 1600° в течение 2 часов и охлажденного резко, на воздухе: *a* — верхняя зона тигля, *в* — средняя зона тигля, *с* — нижняя зона тигля

Нижняя зона (V—*в*) содержит стекла около 20%. Кристаллическая фаза в основном сложена клиноэнстатитом и протоэнстатитом. Форстерит проявляется слабо — $d = 1,48$ и фиксируется ZrO_2 индексами $d = 1,79$ и $d = 1,53$.

Выводы по кристаллизации расплава состава талька:

1. Выдержка в расплавленном состоянии ухудшает кристаллизационную способность: расплав без выдержки при кристаллизации выделяет более совершенные кристаллические фазы с меньшим числом дефектов решеток кристаллов (сравни рентгенограммы рис. 3 — без выдержки и 5 — с выдержкой в 2 часа).

2. При технических скоростях охлаждения (вместе с печью) метасиликат магния из расплава кристаллизуется полностью. Количество стекла в закристаллизованном продукте составляет 15—20% при теоретическом содержании 16,5%. Это следует и из постоянства показателя светопреломления стекла, находящегося около $1,494 \pm 0,008$.

3. Кремнеземистый материал закристаллизованного расплава больше находится в аморфной фазе. Он частично кристаллизуется в форме кристобалита только из расплавов, полученных без выдержки.

4. При примененных режимах плавления и охлаждения расплавов не удалось получить мономинерального состава метасиликата магния. Во всех пробах устанавливается протоэнстатит и клиноэнстатит.

При более быстром охлаждении расплава в продуктах кристаллизации преобладающей формой метасиликата является протоэнстатит. Клиноэнстатитовая форма охотнее получается при медленном охлаждении расплава.

5. Форма кристаллов протоэнстатита чаще волокнистая и тонкозернистая с абсолютными размерами кристаллов всегда меньше клиноэнстатита. Клиноэнстатит почти всегда таблитчатый или в форме удлиненных призм с размером кристаллов крупнее протоэнстатита.

6. При плавлении талька при температуре 1600° форстерит образуется сравнительно медленно, он не фиксируется в продуктах кристаллизации расплава, полученного без выдержки и с выдержкой в 30 мин, но устанавливается при кристаллизации расплава, полученного с выдержкой в два часа.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. Издательство иностранной литературы, М., 1962.
 2. В. Вейль. Образование центров кристаллизации, кристаллизация и стеклообразование. «Стекло», сборник переводов из иностранной периодической литературы. Издательство иностранной литературы, М., 1963.
-