

О ФАЗООБРАЗОВАНИИ $MgSiO_3$ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ ОКИСЛОВ

П. Г. УСОВ, В. Н. ГУРИНА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Система состава $MgSiO_3$ является физико-химической системой со сложным полиморфизмом. Результаты исследований [1, 2, 3] по синтезу метасиликата магния из окислов весьма противоречивы.

В настоящей работе изучалась природа и последовательность образования кристаллических фаз метасиликата, имеющих место при обжиге смеси рентгеноаморфной кремнекислоты, безводной, и препарата $MgCO_3$ (температура диссоциации $780^\circ C$), взятых в молекулярном соотношении 1:1, в функции от величины образующихся кристаллов метасиликата магния.

$MgSiO_3$ появляется при температуре термообработки смеси $1200^\circ C$ в форме протоэнстатита в количестве около 30% общей массы. Под микроскопом протоэнстатит имеет вид тонкозернистых агрегатов с показателем светопреломления 1,620. Размеры образований $MgSiO_3$ не превышают 8—10 микрон.

Содержание протоэнстатита увеличивается при возрастании температуры термообработки, однако размеры агрегатов почти не изменяются до $1300^\circ C$. Благоприятно влияет на выход метасиликата повторный обжиг измельченных и перепрессованных образцов. Выход $MgSiO_3$ после повторного обжига при $1350^\circ C$ возрастает до 70%. Размеры кристаллов составляют 18—20 микрон против 10—12 микрон после первого обжига. В результате повторного обжига при $1350^\circ C$ черепок имеет пониженную прочность. Предел прочности на сжатие образцов, подвергнутых термической обработке при $1350^\circ C$ в двух циклах, на 30% меньше, чем предел прочности материала после двух циклов обжига при $1300^\circ C$.

Как следует из анализа рентгенограмм, материал, подвергнутый обжигу при $1350^\circ C$ в двух циклах термообработки, имеет совершенную кристаллическую структуру, представленную протоэнстатитом. Измельченная же проба при просмотре под микроскопом сложена, преимущественно, клиноэнстатитом. Рентгенограмма измельченного материала также соответствует клиноэнстатиту.

Подобное явление имеет место у материала, обожженного при $1400^\circ C$ в одном цикле. Сброс прочности составляет также около 30% (рис. 1). Механизм понижения прочности изделий заключается в появлении больших внутренних напряжений на границах зерен в структуре протрэнстатитового черепка во время охлаждения, вызванных стремлением решетки протоэнстатита перейти в моноклинную форму. Превра-

щение это связано с объемными изменениями. В силу того, что при измельчении материала происходит освобождение энергии и осуществляется ее подведение извне, переход протоэнстатита в клиноэнстатит становится возможным при нормальной температуре. Но такое превращение должно быть подготовлено предшествующей термической историей образца, так как растирание материала, обожженного при более низких

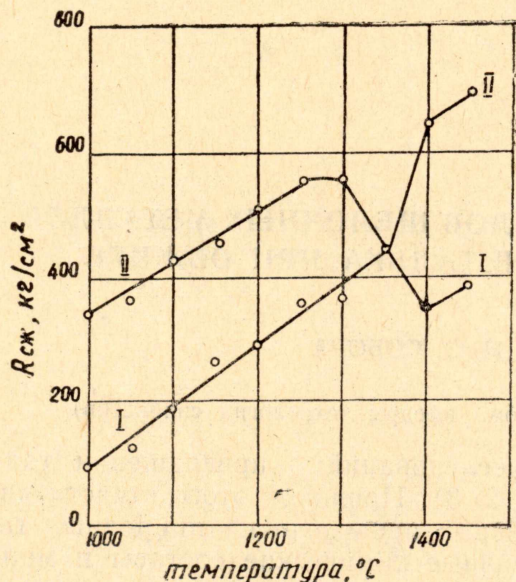


Рис. 1. Изменение механической прочности продуктов синтеза в зависимости от температуры и количества циклов термообработки. I — обжиг в одном цикле, II — обжиг в двух циклах

температурах совершенно или почти не происходит клиноэнстатита, а после обжига выше 1400°C структура клиноэнстатита создается уже в процессе термической обработки, включающей в себя стадии обжига и охлаждения материала до нормальной температуры.

Как следует из анализа полученных данных, вероятность перехода протоэнстатита в клиноэнстатит связана с величиной кристаллических образований метасиликата: чем крупнее кристаллы, тем легче осуществляется превращение. В процессе термической обработки при температурах ниже 1350°C — 1400°C при принятых режимах в материале образуются зерна протоэнстатита, не превышающие 10—12 микрон. Такие частицы могут существовать продолжительное время в метастабильном состо-

янии. При обжиге материала в области температур 1350—1400°C либо при повторных обжигах размеры кристаллов протоэнстатита быстро возрастают, за счет интенсификации процессов рекристаллизации, до 18—20 микрон. Зерна такого размера не переходят при охлаждении в клиноэнстатит, но превращаются в эту форму при сообщении системе дополнительной энергии. В результате термообработки при более высокой температуре метасиликат магния выступает в продуктах охлаждения только в форме клиноэнстатита. Содержание $MgSiO_3$ в материале составляет до 85%. Размеры кристаллов превышают 40 микрон. Исследование превращения протоэнстатита в клиноэнстатит методом высокотемпературного рентгеновского анализа показывает, что скорость перехода высокотемпературной формы $MgSiO_3$ в моноклинную разность очень возрастает в крупных кристаллах.

Введение в шихту 1% MnO в качестве минерализатора приводит к образованию весьма тонкозернистой структуры метасиликата в форме протоэнстатита. Полученная структура устойчива к продолжительному воздействию повышенных температур, помолу, длительному хранению.

Вывод. Величина кристаллов протоэнстатита является одним из определяющих факторов вероятности существования структуры протоэнстатита в метастабильном состоянии при комнатной температуре, либо ее перехода при охлаждении в клиноэнстатит.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Бубенин. Строительные материалы, № 3, 3, 1937.
2. С. В. Clark. Journ. Amer. Ceram. Soc., 29, 25, 1946.
3. М. Koltermann. Ber Deutsch keram Ges, 42, 1, 6, 1965.