

**К ПОЛИМОРФИЗМУ $MgSiO_3$
В СТЕАТИТОВОЙ КЕРАМИКЕ**

П. Г. УСОВ, В. Н. ГУРИНА, Н. В. СОБОРА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов,
неорганических веществ и электрохимических производств)

Кристаллическая фаза исследуемой керамики имеет чисто метасиликатный состав, представленный двумя модификациями $MgSiO_3$ — клиноэнстатитом и протоэнстатитом. Известно, что статитовая керамика при хранении и службе изделий подвержена старению; механизм старения объясняют спонтанным превращением протоэнстатита в клиноэнстатит, происходящим с изменением параметров элементарной ячейки.

Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на структурную стойкость стеатитового черепка, считают [1] размер частиц кристаллической фазы.

При исследовании под микроскопом материала, слагающего черепок стеатитовой керамики, обнаруживается интересная закономерность в распределении кристаллических форм $MgSiO_3$ по величине их зерен: протоэнстатит всегда фиксируется в виде очень тонкокристаллических агрегатов с размером отдельных зерен не более двух-трех микрон. Показатель светопреломления таких агрегатов в смеси со стеклом составляет 1,612 и ниже, до 1,605. Клиноэнстатит обычно встречается в виде крупных, размером от 5 до 100—150 микрон, идиоморфных кристаллических образований с показателем светопреломления $Ng' = 1,658—1,660$. В составе керамики метасиликат присутствует в подавляющем количестве в форме протоэнстатита. Зерна клиноэнстатита имеют единичный характер.

В настоящее время работами Атласа [3], Фостера [2] и других показано, что при нормальных условиях метасиликат устойчив в форме клиноэнстатита. При нагревании он превращается в высокотемпературную форму — протоэнстатит. На дериватограмме клиноэнстатита (рис. 1) об этом свидетельствует эндоэффект при 1100°С. Превращение это обратимо (экзоэффект по кривой охлаждения). Степень обратимости определяется рядом условий, в частности:

- 1) размером частиц;
- 2) скоростью охлаждения;
- 3) степенью перегрева высокотемпературной фазы;
- 4) наличием стеклофазы.

В настоящей работе была поставлена задача изучить, как влияют размеры частиц кристаллической фазы на ход структурообразования при обжиге и на структурную прочность черепка при хранении изделий. Исследование выполнено на стеатитовых массах, синтезированных из отдельно полученных кристаллической и стекловидной составляю-

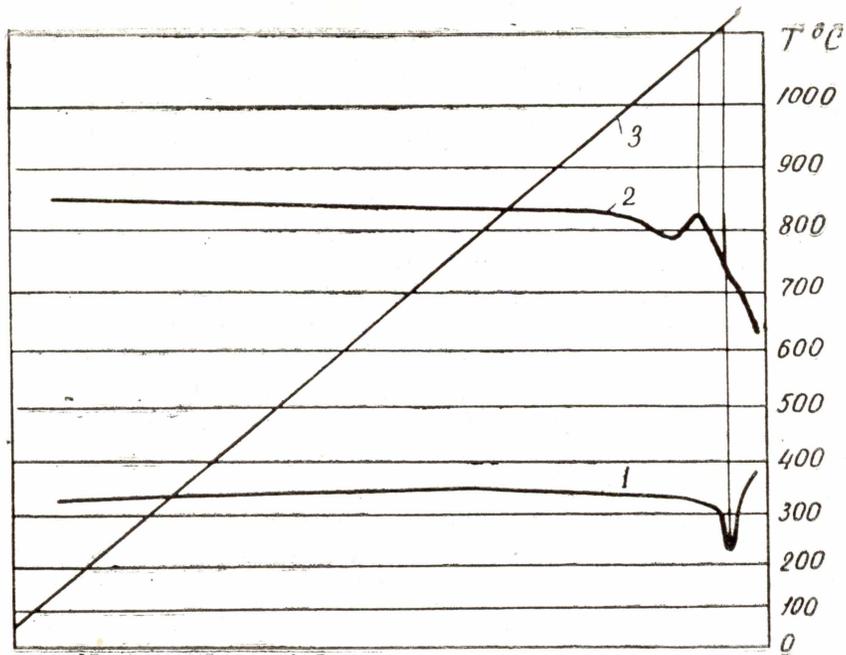


Рис. 1. Дериватограмма клиноэнстатита, фракция мельче 5 микрон: 1 — кривая нагрева, 2 — кривая охлаждения, 3 — температурная кривая.

щих. Кристаллическая фаза, 70% от общего веса массы, вводилась в виде клиноэнстатита, имеющего определенный гранулометрический состав. Стеклофаза в количестве 30% была представлена бариевым алюмосиликатным стеклом, соответствующим по химическому составу аморфной составляющей керамики. Зерновой состав клиноэнстатита для каждой массы приведен в табл. 1. Стекло измельчалось до полного прохождения через сито № 100. Компоненты тщательно перемешивались; образцы для рентгеновских и оптических исследований формовались в виде дисков диаметром 25 мм на связке из раствора парафина в керосине. Обжиг производился при 1150°, 1200° и 1250°С. Время экспозиции при конечной температуре составляло 3 часа. Образцы охлаждались на воздухе. Такая «закалка» имела цель — закрепление высокотемпературной структуры.

После обжига во всех пробах обнаруживается протоэнстатит. Переход от низкотемпературного клиноэнстатита к высокотемпературной форме связан с частичной перегруппировкой структурных элементов в решетке, что отражается на рентгенограммах материала в передвижении некоторых дифракционных максимумов ($d=2,11 \text{ \AA}$, $1,52 \text{ \AA}$ для клиноэнстатита и соответственно $d=1,97 \text{ \AA}$ и $1,49 \text{ \AA}$ для протоэнстатита). По этим максимумам в основном и производилось индцирование фаз метасиликата.

Под микроскопом такая перестройка фиксируется следующими изменениями в структуре: зерно клиноэнстатита дробится в пределах

Таблица 1

Зерновой состав исследуемых стеатитовых масс

Компонент массы	Количество, %	Размеры зерен, микрон			
		1	2	3	4
Клиноэнстатит	70	5	5—60	60—100	100—250
Стекло	30	63	63	63	63

своих границ на более мелкие части, образующие агрегаты тонкокристаллических зерен. Показатель светопреломления при этом понижается с $N_g' = 1,658-1,660$ до $N_{cp} = 1,610-1,616$. Рентгенограмма новой структуры представлена протоэнстатитовыми линиями. При повышении температуры обжига содержание протоэнстатита в пробах увеличивается.

Так, черепок массы 1 (максимальный размер зерен кристаллофазы 5 микрон) представлен после обжига при 1200°C почти мономинеральной протоэнстатитовой структурой. В образцах из более грубых фракций количество протоэнстатита уменьшается по мере увеличения исходных размеров зерен кристаллической фазы. После обжига при 1250°C протоэнстатит преобладает во всех пробах. Для черепка из массы 1 характерна однородная тонкокристаллическая структура протоэнстатита, сцементированного равномерно распределенной стеклофазой. Черепок из массы 2 сложен в подавляющем количестве тонкозернистым протоэнстатитом с отдельными включениями более крупных (20—50 мк) зерен клиноэнстатита. Распределение стеклофазы равномерное.

Черепки масс 4,5 после обжига имеют смешанную структуру; протоэнстатит фиксируется в виде отдельных тонкозернистых агрегатов, клиноэнстатит — в виде крупных зерен; стекло образует скопления, распределено неравномерно.

Структурная стойкость керамики при хранении целиком определяется исходным размером зерен кристаллофазы. Фазовый состав образцов изучался через определенные сроки хранения (табл. 2).

Таблица 2

Фазовый состав кристаллической составляющей керамических масс после обжига и хранения в нормальных условиях

Зерновой состав кристаллофазы	Температура обжига, сроки хранения	Исходный состав кристаллофазы	После обжига			После хранения			
			1150°C	1200°C	1250°C	2 недели	3 месяца	6 месяцев	1 год
5		КЭ	КЭ, появляется ПЭ	ПЭ частично КЭ	ПЭ	ПЭ	ПЭ	ПЭ	ПЭ
5—60		КЭ	КЭ, появляется ПЭ	ПЭ, КЭ	ПЭ отдельные зерна КЭ	ПЭ	ПЭ	КЭ	КЭ
60—100		КЭ	КЭ, отдельные агрегаты ПЭ	КЭ	КЭ	КЭ	КЭ	КЭ	КЭ
100—250		КЭ	КЭ, отдельные агрегаты ПЭ	КЭ	КЭ	КЭ	КЭ	КЭ	КЭ

Керамика из массы 1 (максимальный размер зерен 5 мк) совершенно не подвержена структурным изменениям. Рентгенограммы, снятые с образца сразу после обжига и после хранения его в течение 1 года, совершенно идентичны.

Структурная прочность черепков уменьшается по степени возрастания исходной величины зерен. Так, керамика из массы 4 (размер зерен кристаллофазы 100—250 мк) уже после двухнедельного хранения приобрела исключительно клиноэнстатитовый состав. Под микроскопом превращение протоэнстатита в клиноэнстатит выглядит следующим образом: в границах крупных агрегатов протоэнстатита, отдельные зерна которого не были окружены и стабилизированы стек-

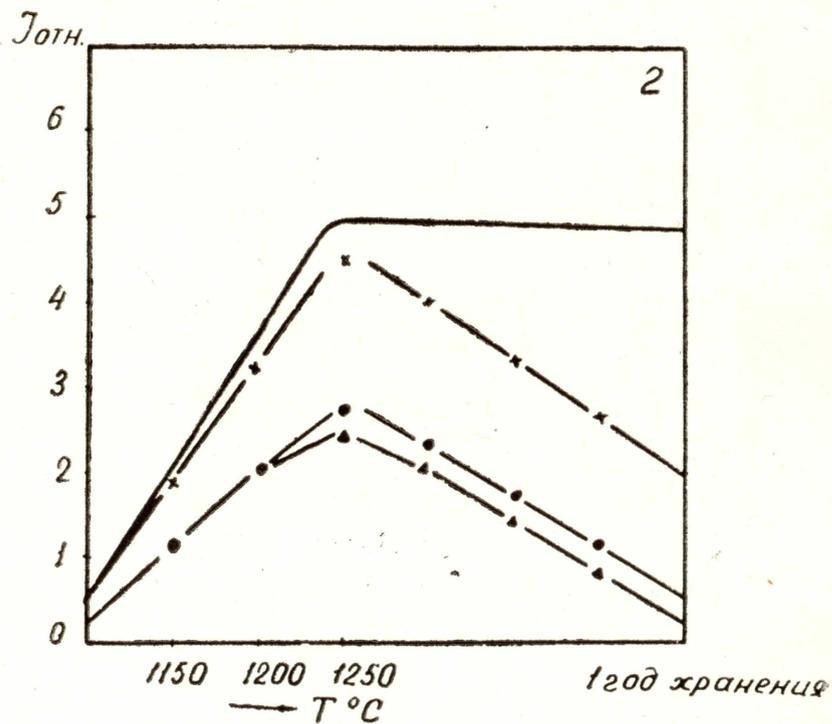
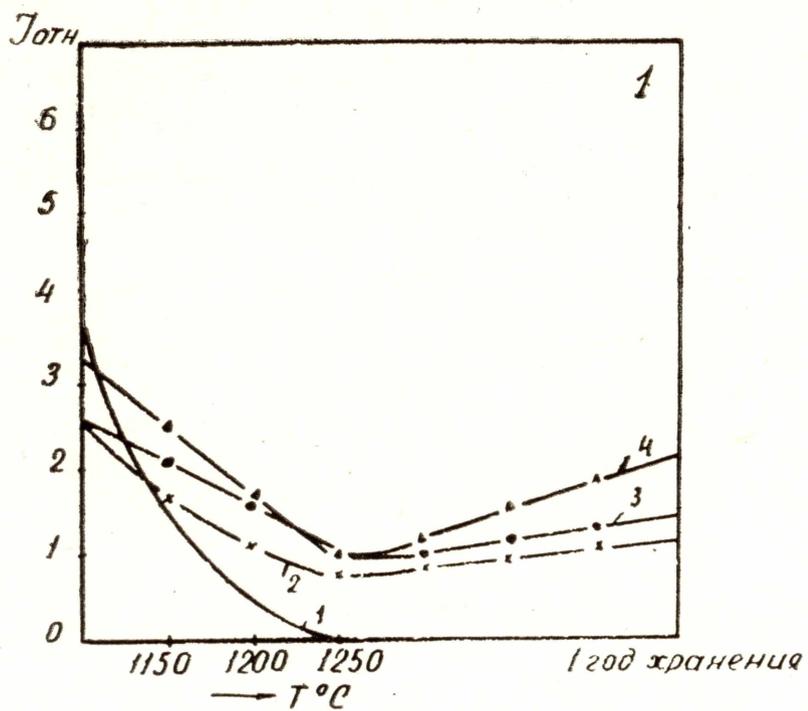


Рис. 2, 3. Изменение интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах: 1—клиноээнстатита ($d=2,11$ Å); 2—протоээнстатита ($d=1,97$ Å) после обжига и хранения образцов.— масса 1, —×—масса 2, —●—масса 3, —▲—масса 4.

лом, образуются кристаллы клиноэнстатита, соответствующие исходным размерам зерен.

На графиках 2—3 приведены кривые изменения интенсивности максимумов $d=2,11$ для клиноэнстатита и $d=1,97$ для протоэнстатита в зависимости от температуры обжига и времени последующего хранения изделий. Из графиков видно, что формирование структуры стеатитового черепка не заканчивается на стадии обжига, а продолжается весьма длительное время при хранении и службе изделий. Заключается оно в том, что присутствующий в керамическом черепке в метастабильном состоянии протоэнстатит постепенно превращается в устойчивую низкотемпературную форму — клиноэнстатит.

Бариевое стекло при условии его равномерного распределения между зернами протоэнстатита хорошо стабилизирует структуру, обеспечивая получение нестареющей, по крайней мере, в течение 1 года керамики. Не стабилизированные внешним воздействием стекла, содержащие агрегатные скопления протоэнстатита в массах с более крупным исходным фракционным составом кристаллофазы, в течение короткого промежутка времени превращаются в клиноэнстатит; керамика стареет.

Механизм старения заключается, таким образом, в превращении метастабильного при нормальных условиях протоэнстатита с размерами кристаллов больше 5 мк в клиноэнстатит, низкотемпературную форму $MgSiO_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Büssem W., Schusterius C., Stuckardt K. «Über die Konstitution des Steatits», wiss Veröffen Siemens werken, 17 [1] 77—89 (1938).
 2. W. R. Foster. «High-Temperature X-Ray Diffraction Study of the Polymorphism of $MgSiO_3$ ». Jour. Amer. Ceram. Sos. 34 [9], 255—59 (1951).
 3. L. Atlas. Polymorphism of $MgSiO_3$ and Solid-State Equilibria in the System $MgSiO_3$ — $CaMgSi_2O_6$, Jour. Geol., 60 [2], 125—47 (1952).
-