

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КРИСТАЛЛОВ МЕТАСИЛИКАТА МАГНИЯ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ПРОТОЭНСТАТИТА

И. Г. УСОВ, В. Н. ГУРИНА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Метасиликат магния — химическое соединение со сложным полиморфизмом. Вопрос о фазовых отношениях и стабильности модификаций имеет большое практическое значение в приложении к технологии производства и эксплуатации стеатитовых керамических материалов, в состав которых входит до 70% метасиликата магния. Обладая высокими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, керамика на основе талька склонна к старению.

Согласно современным воззрениям старение связано с превращением метастабильного протоэнстатита в клиноэнстатит, либо с неустойчивостью аморфной цементирующей связки.

Из анализа литературных данных [1—4] следует, что существует определенная связь между микроструктурой стеатитового черепка и склонностью его к старению: керамика с размерами зерна меньше 3 мк, сложенная метастабильным при нормальных условиях протоэнстатитом, обладает высокими постоянными эксплуатационными свойствами; стеатитовые материалы с крупнозернистой структурой, представленной метасиликатом в форме прото- и клиноэнстатита, имеют явно выраженную склонность к старению.

Устойчивость керамики с тонкозернистой структурой объясняют образованием на кристаллах протоэнстатита защитной стекловидной пленки. Однако протоэнстатит может быть устойчив и в отсутствие стекла. Изучение условий стабильности протоэнстатита является важным для стеатитовой керамики вопросом.

В настоящей статье приводятся результаты исследований по влиянию размеров кристаллов на протекание фазовых переходов метасиликата магния. В качестве объекта исследования выбран клиноэнстатит, способ получения которого предполагает образование крупных, со средним размером больше 0,5 мк кристаллов: синтез из расплава стехиометрического состава на основе обогащенного алгуйского талька. Для получения препаратов с заданным размером частиц производилось диспергирование материала и разделение по фракциям. Исследование фазовых превращений производилось с помощью дифференциально-термического и высокотемпературного рентгенофазового анализов.

Превращение клиноэнстатита в процессе нагревания фиксируется эндоз эффектом на кривой ДТА при 1100°C (рис. 1). Наблюдаемое изменение дифракционной картины рентгеновского отражения показывает, что тепловой эффект связан с превращением клиноэнстатита в протоэнстатит.

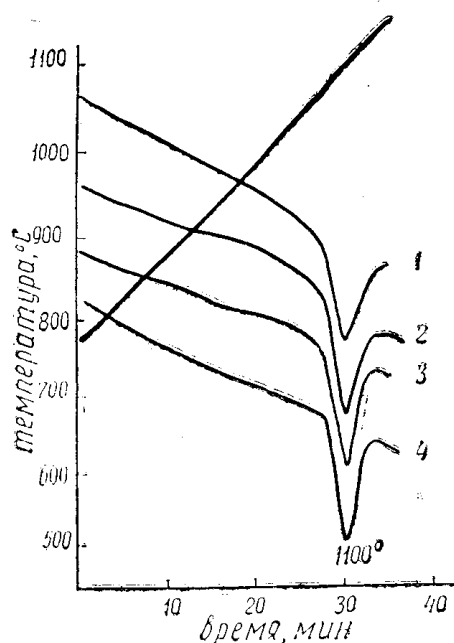


Рис. 1. Кривые ДТА нагревания клиноэзнстатита
 1 — размер частиц меньше 5 мк;
 2 — размер частиц 5-10 мк;
 3 — размер частиц 10-50 мк;
 4 — размер частиц 50-100 мк

На основании данных ДТА определены теплота превращения (0,22 ккал/моль) и энергия активации (1,5 ккал/моль). Невысокие энергетические величины, характеризующие превращение, указывают на близость внутренней энергии решеток протоэзнстатита и клиноэзнстатита и определяют большую вероятность фазовых переходов в кинетическом отношении.

В силу приведенных данных превращение при нагревании может быть отнесено по характеру протекания к фазовым переходам I рода.

Превращение протоэзнстатита в клиноэзнстатит при охлаждении имеет ряд существенных особенностей. Для температуры превращения наблюдается гистерезис, так что переход высокотемпературной формы в низкотемпературную может происходить на 40-300° ниже, чем превращение при нагревании. Температура обратного перехода в существенной степени определяется предшествующей термической историей образца и размером кристаллов (табл. 1).

Разметные петли термоэффектов на кривых ДТА охлаждения (рис. 2), продолжительное сохранение дифракционных линий протоэзнстатита на соответствующих рентгенограммах позволяют сделать заключение, что лимитирующим фактором превращения являются элементы реконструктивного типа (известно, что при переходах протоэзнста-

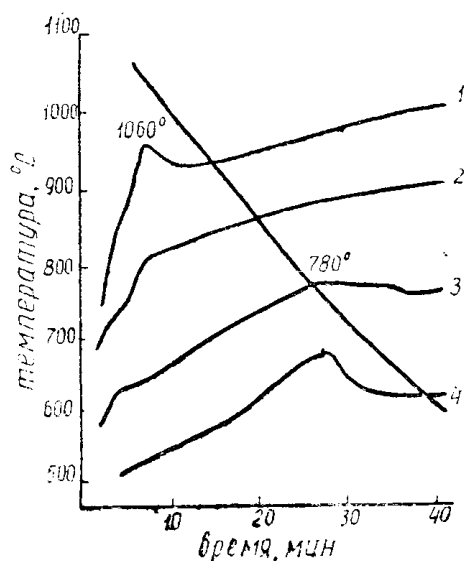
Таблица 1

Температура начала превращения в зависимости от размера частиц и температуры обработки

Размер частиц, мк		Температура термообработки, °С	Температура °С, превращения при нагревании	Температура, °С, превращения при охлаждении
минимальный	максимальный			
	5	1100 1250	1100 1100	1060 превращение не наблюдается
5	10	1100 1250	1100 1100	1060 860
10	50	1100 1250	1100 1100	860 860
50	100	1100 1250	1100 1100	800 800

Рис. 2. Кривые ДТА охлаждения протоэнстатита

- 1 — размер частиц меньше 5 мк;
- 2 — размер частиц 5—10 мк;
- 3 — размер частиц 10—50 мк;
- 4 — размер частиц 50—100 мк.



тит — клиноэнстатит разрушается до 50% связей Mg-O). Изменчивость температуры начала превращения в зависимости от размеров кристаллов находится в связи с особенностями структурной перестройки, которая требует небольшой энергии активации. Так как в свободной энергии принимает участие энергия напряжений и поверхностная энергия, степень дисперсности кристаллов оказывает влияние на общий запас свободной энергии. Преодоление энергетического барьера при превращении тонкодиспергированного материала может быть обусловлено неравномерностью распределения энергии тепловых колебаний атомов. В крупнокристаллическом материале распределение энергии теплового движения атомов более равномерно и не создает избытка энергии, достаточного для преодоления энергетического барьера. Вместе с тем в силу невысокой энергии активации фазовый переход возможен при более низкой температуре. Преодоление энергетического барьера происходит за счет появления дополнительной энергии. По-видимому, превращение при 860°C связано с появлением избытка энергии, обеспечивающегося возникновением в кристаллах протоэнстатита термических напряжений за счет неравномерного охлаждения по объему.

Необратимое превращение в протоэнстатит исходного клиноэнстатита с размером кристаллов меньше 5 мк после обжига при 1250°C достигается спеканием материала, которое приводит к уменьшению свободной энергии системы и противодействует протеканию превращений с изменением объема частиц, так как при таком превращении должно происходить нарушение контактов между частицами и увеличение поверхностной энергии.

Механическое разрушение контактов между зернами протоэнстатита может вызывать превращение [4, 5], однако, для наблюдения заметного перехода в клиноэнстатит полученного нами тонкозернистого протоэнстатита необходимо было подвергнуть диспергированный материал дополнительной термической обработке в течение не менее 50 часов при 860°C. В неизмельченной пробе при такой термообработке изменения фазового состава не наблюдалось.

В силу большой вероятности переохлаждения и стабилизации, при нормальной температуре чистого минерала протоэнстатита, возможность переохлаждения будет возрастать в керамических составах при стабилизирующем воздействии стекла. Возникающие при этом напряжения могут приводить к появлению микротрещин, потере механической прочности и вакуумной плотности керамики.

В табл. 2 приведены результаты по исследованию влияния размера частиц метасиликата магния на фазообразование и стабильность свойств модельных структур стеатитовой керамики, полученной на основе отдельно синтезированной кристаллической (клиноэнстатит разного фракционного состава) и аморфной составляющих.

Таблица 2

Составы кристаллической фазы стеатитовых материалов с различными размерами частиц

Размеры кристаллов <i>мк</i>	Ф а з ы	Содержание фазы, в %, после хранения, месяцев				
		0	3	6	12	24
до 5	КЭ	—	—	—	—	—
	ПЭ	100	100	100	100	100
5-10	КЭ	60	80	100	100	100
	ПЭ	40	20	—	—	—
10-50	КЭ	100	100	100	100	100
	ПЭ	—	—	—	—	—
50-100	КЭ	100	100	100	100	100
	ПЭ	—	—	—	—	—

Из приведенных данных следует, что в форме полностью или частично стабилизированного протоэнстатита могут находиться частицы метасиликата магния размером до 10 *мк*. Более крупные кристаллы при принятых в технологии стеатитовой керамики режимах охлаждения переходят в клиноэнстатит. Керамика с крупнозернистой структурой обладает пониженными физико-механическими свойствами. При размере кристаллов 5—10 *мк* протоэнстатит не является полностью стабилизированной фазой в составе керамики. Переход его в клиноэнстатит сопровождается ослаблением структуры и вызывает старение изделий.

Выводы

1. Превращение протоэнстатита в клиноэнстатит сопровождается аномальными явлениями: изменчивостью температуры начала фазового перехода и относительно необратимой стабилизацией тонкозернистого протоэнстатита.
2. Полиморфные процессы в кристаллической составляющей стеатитовой керамики являются существенной причиной старения.
3. Вероятность старения изделий определяется размером кристаллических образований метасиликата магния в составе черепка.
4. Способы получения стеатитовых изделий с высокими и постоянными свойствами должны предполагать отсутствие фазовых процессов в материале во время охлаждения, то есть образование тонкозернистой структуры со стабилизированным протоэнстатитовым составом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Смоленский, А. С. Беркман, А. М. Эйделькин. «Стекло и керамика», № 4, 1949.
2. А. И. Блюмен. Сб. Тальк, 112, Промстройиздат, М., 1952.
3. В. В. Лапин. Сб. Тальк, 59, Промстройиздат, М., 1952.
4. W. Bussem, C. Schusterius, K. Stuckardt, Wissenschafte Veroff d Siemens Werke, 17, 59, 1938.
5. M. Koitermann. Tonindustrie — Zeitung und Keramische Rundschau, № 6, 121; № 7/8, 159, 1964.