

КИНЕТИКА СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАСИЛИКАТА МАГНИЯ, ОБРАЗОВАВШЕГОСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ТАЛЬКА

П. Г. УСОВ, Н. В. СОБОРА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

В результате термического разложения талька образуется метасиликат магния в форме протоэнстатита и аморфный кремнезем. Последний рассматривается как побочный продукт реакции.

От совершенства метасиликата магния, кристаллической фазы стеатитовой керамики зависит одно из основных ее свойств — низкие диэлектрические потери. Проводимость или диэлектрические потери в стеатитовой керамике возникают в сочетании таких причин: 1) существование структурных дефектов на поверхности кристаллов, 2) движение ионов в решетке кристаллической фазы, 3) движение промежуточных ионов в стеклофазе.

В трещинах или дефектах кристаллов ионы удерживаются меньшей силой, ограничивающей их движение.

Поэтому процесс упорядочения структуры протоэнстатита в зависимости от температуры и продолжительности термообработки представляет большой интерес. В конечном счете от завершенности реакции в период устранения дефектов зависят свойства готовых изделий.

В процессе перестройки решетки талька в решетку пироксена некоторые слои атомов одновременно принадлежат старой и новой решеткам. Поскольку как при образовании, так и при исчезновении кристаллической фазы перемещение составляющих ее частиц происходит не статически беспорядочно, а по определенным направлениям, зависящим от кристаллографической формы исходной фазы [2]. Таким образом, имеется упругая связь между исходной и новой решетками. Вследствие этого возникают напряжения сдвига и соответствующие упругие деформации.

Присутствие дислокаций и дефектов в кристалле вызывает нарушение периодической структуры, которое отражается на картинах дифракции рентгеновских лучей. Присутствие неупорядоченности характерным образом сказывается на интегральной интенсивности дифракционных линий. В совершенных кристаллах никаких отражений, кроме отражений под углами Брэгга, не происходит. В этом случае на рентгенограммах наблюдаются узкие одиночные пики [3]. В деформированных, дефектных кристаллах дифракционные линии сильно расширены, что обычно связывается с двумя причинами: 1) искажениями (дефектами) кристаллической решетки, обуславливающими возникновение неоднородных упругих деформаций и 2) наличием субмикронеоднородностей [4]. Однако экспериментально весьма трудно разделить влияние деформаций и субмикронеоднородностей на расширение линий, так как оба

эффекта обусловлены дислокациями и поэтому тесно связаны между собой [3]. В данной работе оба фактора дефектности структуры не разделялись и принимались совместно.

Процесс совершенствования кристаллической структуры протоэнстатита фиксировали с помощью рентгенографического анализа путем измерения полуширины рентгеновской интерференции (размытости линий) отражений с углом $2\theta = 46^\circ$. Полуширину рентгеновской интерференции подсчитывали как частное от деления площади максимума на высоту.

В качестве исходного объекта исследования явились высококачественные пробы двух морфологических разновидностей талька Опотского и Алгуйского месторождений. Образцы для испытаний диаметром 2,5 см и высотой 0,3 см прессовались сухим способом. Обжиг проводился при температуре 1200—1380°C через 50°C с выдержкой при конечной температуре от 0 до 6 часов с 30-минутными интервалами в первые 3 часа, а затем одночасовым и двухчасовым промежутком. О скорости совершенствования структуры протоэнстатита судили по уменьшению с течением времени полуширины рентгеновской интерференции характеристического максимума $d = 1,97$.

Как показали опыты, продолжительность термической обработки исходных тальков при температурах ниже 1200°C и при 1200°C мало влияет на устранение дефектов внутренней структуры. Разупорядоченность продолжает сохраняться. Лишь повышение температуры до 1250°C и выше выявило уменьшение полуширины рентгеновской интерференции с увеличением продолжительности экспозиции при изотермических условиях.

Подбор многих кинетических уравнений для описания процесса совершенствования кристаллической решетки не дал положительных результатов. Более ясное решение удалось получить при графической интерпретации экспериментальных данных. Зависимость соответствующих логарифмов полуширины рентгеновской интерференции от времени выдержки при постоянных температурах показана на рис. 1, 2. Как видно из графиков, эта зависимость представляет ломаную линию, состоящую из двух отрезков прямых. Первый отрезок прямой соответствует скорости совершенствования дефектного протоэнстатита, причем по его наклону найдены числовые значения констант скорости реакции (табл. 1).

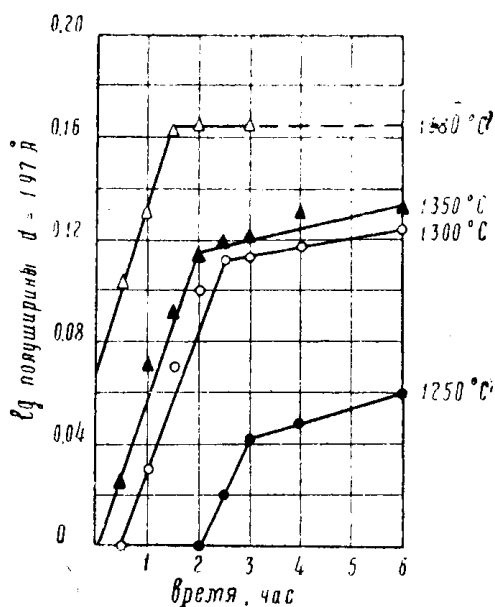


Рис. 1. Кинетические кривые совершенствования структуры протоэнстатита на основе опотского талька

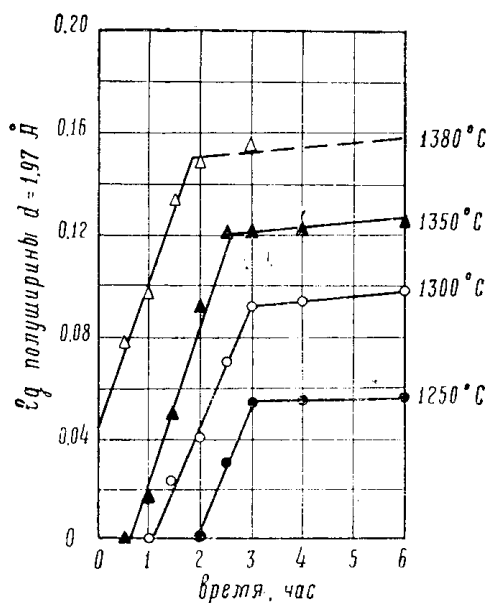


Рис. 2. Кинетические кривые совершенствования структуры протоэнстатита на основе алгуйского талька

Значения констант скорости упорядочения структуры протоэнстатита
в зависимости от температуры обжига и исходного талька

Температура °С	Значения констант скорости упорядочения протоэнстатита	
	на основе онотского талька	на основе алгуйского талька
1250	2,45	2,26
1300	2,70	2,61
1350	3,00	3,00
1380	3,13	3,25

Второй отрезок свидетельствует о том, что дальнейшее упорядочение внутренней структуры минерала прекращается и наступает некоторая равновесная концентрация дефектов. Повышение температуры обжига сдвигает это равновесие.

Процесс упорядочения кристаллической решетки происходит непрерывно в широком температурном интервале от 1250°C вплоть до 1400°C. Однако, упорядочение структуры протоэнстатита не доходит до конца, на что указывают дифракционные картины, которые не соответствуют эталонной рентгенограмме протоэнстатита. Это обусловлено тем, что в продуктах обжига чистых тальков наряду с дальнейшим упорядочением структуры происходит рекристаллизационный рост зерен протоэнстатита. Решетка последних в свою очередь несет дефекты и более легко трансформируется в клиноэнстатит. Клиноэнстатит наблюдается под микроскопом во всех продуктах обжига онотского и алгуйского тальков, начиная с 1200°C и выше.

Процесс совершенствования структуры протоэнстатита требует достаточное количество энергии активации, которая была определена графическим путем и составляет около 10 ккал/моль.

Выводы

1. Изменение полуширины рентгеновской интерференции с течением времени удовлетворительно характеризует скорость упорядочения кристаллической структуры.

2. Процесс совершенствования структуры протоэнстатита, образовавшегося в результате разложения талька,— процесс медленный, протекает в широком интервале температур. Однако, реакция упорядочения структуры протоэнстатита на основе чистых тальков не доходит до конца.

3. Определены числовые значения константы скорости реакции и энергия активации процесса совершенствования протоэнстатита.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. D. Pigterink. Jour. Amer. Ceram. Soc. 7, 217—218, 1947.
2. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакция в смесях твердых веществ, Госстройиздат, М., 1961.
3. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. ИЛ, М., 1962.
4. Г. В. Курдюмов, В. К. Крицкая, В. А. Ильина. Л. И. Лысак. Известия АН СССР, 17, 3, М., 1953.