

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СТАБИЛЬНОСТИ  
ПРОТОЭНСТАТИТА ПРИ СИНТЕЗЕ  
МЕТАСИЛИКАТА МАГНИЯ**

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

(Представлена научным семинаром неорганических кафедр)

Исследование взаимодействия  $MgO$  и  $SiO_2$  в молекулярном соотношении, равном 1 : 1, представляет интерес для изучения фазовых отношений модификаций  $MgSiO_3$  и условий стабильности протоэнстатита. Последняя полиморфная форма, метастабильная в нормальных условиях, находит широкое практическое применение. Протоэнстатит является основной кристаллической составляющей структуры стеатитовых материалов. Широко известное явление старения керамики на основе талька связывают с превращением протоэнстатита в клиноэнстатит в стеатитовом черепке [3].

Согласно исследованиям [1], реакция в изучаемой системе начинается с образования форстерита, который затем реагирует с избытком кремнезема и превращается в метасиликат магния. В области температур 1200—1400°С образуется протоэнстатит. Продуктом более высокотемпературных обжигов является клиноэнстатит. Вопрос о том, происходит ли превращение в клиноэнстатит при максимальной температуре, либо он образуется при охлаждении протоэнстатита, является до сих пор дискуссионным. Исследования с применением высокотемпературной рентгеновской камеры показывают, что протоэнстатит устойчив выше 1000°С и при охлаждении переходит в клиноэнстатит. Скорость превращения чувствительна к размеру частиц: с увеличением размеров кристаллов реакция происходит быстрее [2].

В настоящей статье представлена часть работы по исследованию влияния размеров кристаллов на особенности фазовых переходов метасиликата магния при синтезе в твердой фазе. Исходные материалы: безводная кремнекислота и основной углекислый магний марки ч.д.а. Применение в качестве магнийсодержащего компонента углекислой соли позволяет получить для реакции наиболее активную форму окиси магния. С целью обеспечения оптимальных условий синтеза компоненты измельчались и смешивались в лабораторной фарфоровой шаровой мельнице в присутствии воды. Образцы для исследований прессовались на лабораторном гидравлическом прессе под давлением 750 кг/см<sup>2</sup> в виде дисков диаметром 20 мм, толщиной 2 мм (для изучения фазового состава и микроструктуры) и в виде цилиндров диаметром 14 мм с равновеликой высотой (для определения предела прочности при сжатии).

Обжиг материала производился в электрической силитовой печи при температуре 1100—1450°С с интервалом в 50°. Экспозиция при конечной температуре 2 часа. Охлаждение после обжига — при свобод-

ном остывании печи. Контроль температуры осуществлялся платиноплатинородиевой термопарой. Цикл термообработки повторялся дважды. Перед вторичным обжигом материал диспергировался и перепрессовывался. Контроль фазового состава и микроструктуры проводился оптическим методом в шлифах и в иммерсионных жидкостях, а также рентгенографически на установке УРС-50И.

Изучение фазового состава продуктов обжига показывает, что заметное образование метасиликата магния наблюдается только начиная с  $1200^{\circ}\text{C}$ . Процессы, имеющие место в интервале температур  $1000\text{—}1200^{\circ}\text{C}$ , приводят к образованию периклаза (линии  $d=2,43; 2,11; 2,48 \text{ \AA}$ ); кристаллизации кварца ( $d=3,34; 1,81; 1,54 \text{ \AA}$ ) и к синтезу форстерита ( $d=4,03; 2,49; 2,44; 2,25; 1,93; 1,74; 1,61; 1,49 \text{ \AA}$ ). Петрографически в иммерсионном препарате определяются только кварц и протоэнстатит. Последняя фаза имеет вид мономинеральных тонкозернистых агрегатов со средним показателем светопреломления 1,620. Рентгенографически протоэнстатит фиксируется линиями  $d=3,16; d=2,89 \text{ \AA}$ . Другие кристаллические фазы имеют весьма тонкозернистое строение и не дифференцируются под обычным микроскопом. Продукты обжига имеют вид изотропных скоплений размером 1—2 до 12—15 микрон со светопреломлением от 1,520 до 1,490. Изменение размеров зерен  $\text{MgSiO}_3$  в процессе обжигов (по данным микроскопа) приведено в табл. 1.

Таблица 1  
Изменение размеров кристаллов  $\text{MgSiO}_3$  и предела прочности при сжатии продуктов термообработки

Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	Средний размер кристаллов, $\text{мк}$		Предел прочности при сжатии, $\text{кг/см}^2$	
	I обжиг	II обжиг	I обжиг	II обжиг
1100	4	4	170	370
1150	4	4	240	400
1200	4	4	285	460
1250	4,5	4,5	295	500
1300	5	8	350	540
1350	10	17	455	435
1400	20	28	355	620
1450	30	40	370	680

Из анализа рентгенограмм, снятых с обожженных при различной температуре дисков, следует, что клиноэнстатит появляется после обжига при  $1400^{\circ}\text{C}$ . Однако микроскопически присутствие этой фазы обнаруживается в материале, обожженном при  $1350^{\circ}\text{C}$  двухкратно. Габитус кристаллов клиноэнстатита отличается несовершенством: зерна имеют нехарактерную, изометрическую округлую форму. Показатель светопреломления 1,656. Средние размеры кристаллов составляют 15—20 мк; в спектре рентгеновского отражения измельченной пробы также появляются дифракционные линии клиноэнстатита ( $d=3,28; 2,98; 2,86 \text{ \AA}$  и т. д.). Описанное повторяет явление, которое наблюдали Бюссем, Шустериус, Штукардт [3] и другие: превращение протоэнстатита в клиноэнстатит при механическом воздействии. Аналогичное явление имеет место в материале, обожженном при  $1400^{\circ}\text{C}$  в одном цикле. Превращение протоэнстатита в клиноэнстатит при истирании наблюдается после тех обжигов, в результате которых образуются частицы метасиликата со средним размером 15—20 микрон. Неравновесное состояние структуры определяет пониженную механическую прочность материала (табл. 1) после обжигов при  $1350^{\circ}$  — двухкратно и при  $1400^{\circ}\text{C}$  — в одном цикле. С повышением температуры термообработки размеры кри-

сталлов протоэнстатита возрастают до 30 и более микрон. В процессе охлаждения осуществляется переход в клиноэнстатит. Переход зафиксирован с помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа и ДТА. Температура превращения — около 800°С. Превращение клиноэнстатита в протоэнстатит при нагревании происходит при 1100°С. По-видимому, связь между вероятностью протекания превращения при охлаждении и размером зерен протоэнстатита обеспечивается существованием в кристаллах  $MgSiO_3$  напряжений, возникающих в результате неравномерного охлаждения зерен протоэнстатита: в то время как при технических скоростях охлаждения мелкие кристаллы остывают равномерно по объему частицы, в крупных кристаллах возможно большое несовпадение температур наружных и внутренних зон кристалла. В результате этого внутри крупных кристаллов будут возникать термические напряжения, которые приведут к сдвигу равновесия и обеспечат протекание превращения с изменением объема.

Введение в шихту 1% добавки  $MnO$  приводит при аналогичной термообработке к образованию весьма тонкозернистого (размеры зерен меньше 1 мк) продукта. Фазовый рентгеновский анализ показывает, что метасиликат магния представлен протоэнстатитом с совершенной внутренней структурой. Структура материала устойчива к воздействию повышенных температур, помолу, длительному хранению.

### Выводы

Первой метасиликатной фазой при обжиге стехиометрической смеси кремнезема и  $MgCO_3$  является протоэнстатит. Вероятность перехода высокотемпературного протоэнстатита в клиноэнстатит при охлаждении является функцией от размера кристаллов. Критическим размером кристаллов, при котором превращение в исследуемом материале наблюдается в результате измельчения, является размер 15—20 мк. При величине кристаллов больше 20 мк имеет место переход в клиноэнстатит во время охлаждения. В целях предупреждения старения керамики с кристаллической фазой в форме метасиликата магния необходимо получать тонкозернистую структуру черепка со стабилизированным за счет тонкодисперсного состояния кристаллов протоэнстатитовым составом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Бубенин. Строительные материалы, № 3, 3, 1937.
2. Sarwer I. F., F. A. Hummel, Jour. Amer. Ceram. Soc., 45, № 4, 152, 1964.
3. W. Bussem, C. Schusterius, K. Stueckardt, Wissenschaften, Veroffend d. Siemens-Werke, 17, 59, 1938.