

**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/см² 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 платино-платинородиевой 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° С. Процессы, имеющие место в интервале температур 1000—1200° С, приводят к образованию периклаза (линии $d=2,43; 2,11; 2,48$ Å); кристаллизации кварца ($d=3,34; 1,81; 1,54$ Å) и к синтезу форстерита ($d=4,03; 2,49; 2,44; 2,25; 1,93; 1,74; 1,61; 1,49$ Å). 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 $d=3,16; d=2,89$ Å. 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 $MgSiO_3$ в процессе обжигов (по данным микроскопа) приведено в табл. 1.

Таблица 1
Изменение размеров кристаллов $MgSiO_3$ и предела прочности при сжатии продуктов термообработки

Температура обжига, °С	Средний размер кристаллов, мк		Предел прочности при сжатии, 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° С. Однако микроскопически присутствие этой фазы обнаруживается в материале, обожженном при 1350° С 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 ($d=3,28; 2,98; 2,86$ Å 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° С 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° — двухкратно и при 1400° С — 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, Jourн Amer Ceram Soc, 45, № 4, 152, 1964.
3. W. Bussem, C. Schusterius, K. Stueckardt, Wissenschafte, Veroffend d Siemens-Werke, 17, 59, 1938.