

К ПОЛИМОРФИЗМУ МЕТАСИЛИКАТА МАГНИЯ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В. Н. ГУРИНА, П. Г. УСОВ

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

По современным представлениям, в системе MgO—SiO_2 существует три кристаллические формы MgSiO_3 : энстатит, протоэнстатит и клиноэнстатит. Вопрос об отношении между ними весьма сложен и до сих пор не находит однозначного решения.

С одной стороны, Тилло, Рогге [4] и другие считают, что в области высоких температур устойчив клиноэнстатит, который образуется из низкотемпературного протоэнстатита, при $1200\text{—}1270^\circ\text{C}$.

С другой стороны, Фостер [5], Атлас [6] и др. на основании своих исследований утверждают, что единственной высокотемпературной кристаллической формой MgSiO_3 может быть протоэнстатит, который энантиотропно связан с низкотемпературным клиноэнстатитом. Последний, в свою очередь, может переходить в энстатит при определенных условиях. Допускается также и возможность непосредственного превращения протоэнстатита в энстатит. Следует заметить, что энстатит известен главным образом как природный минерал. В продуктах силикатных технологий он не фиксируется.

Протоэнстатит и клиноэнстатит известны и изучены как продукты термического разложения водных магнезиальных силикатов; их можно получать и искусственно из смеси окислов и солей Mg с кремнеземом. Обе модификации присутствуют в керамическом черепке стеатитовых изделий, слагая его кристаллическую фазу. Таким образом, изучение полиморфизма MgSiO_3 представляет не только теоретический, но и большой практический интерес как в вопросах технологии производства, так и в вопросе эксплуатации готовых изделий, а именно, в вопросе их долговечности, так как при объяснении старения стеатитовой керамики основной упор исследователи делают именно на известное явление нестойкости решетки протоэнстатита во времени. Сравнение рентгенограмм этих двух модификаций (рис. 1) показывает большую тождественность их кристаллических структур. По данным, проводимым Эйтелем [1], структурное различие между протоэнстатитом и клиноэнстатитом заключается лишь в ионных смещениях определенного вида. Аналогично этому, Атлас [6] считает, что при протоэнстатит-клиноэнстатитовом превращении изменение пространственной решетки кристалла проходит только вдоль одной оси, в двух же других направлениях структура сохраняется.

Не занимаясь специальным структурным исследованием кристаллической решетки, можно на основании сравнения рентгенограмм прото- и клиноэнстатита обнаружить следующую закономерность:

1. При переходе от пространственной группировки клиноэнстатита к протоэнстатиту изменяется соотношение интенсивностей дифракционных максимумов, соответствующих следующим межплоскостным расстояниям: $d = 3,16$ Å (от $j = 7$ до $j = 10$), $d = 2,89$ Å (от $j = 10$ до $J = 7$), и исчезает характерное для клиноэнстатита раздвоение их (в интервале углов $2\theta = 26^\circ - 33^\circ$ клиноэнстатит имеет 4 дифракционных максимума, а протоэнстатит только 2 (табл. 1).

2. Исчезает дифракционный максимум, соответствующий на рентгенограмме межплоскостному расстоянию $d = 2,11$ Å, $J = 6$, и является новый, отвечающий $d = 1,97$ Å. $J = 6$.

3. Исчезает дифракционный максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию $d = 1,52$ Å $J = 5$, и появляется новый, отвечающий $d = 1,49$ Å $J = 6$.

Такое смещение максимумов на рентгенограммах отражает, по-видимому, «ионные смещения» в структурной решетке метасиликата магния.

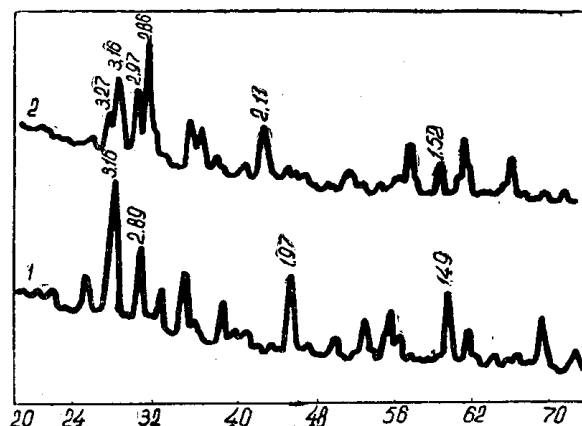


Рис. 1. Рентгенограммы модификаций: 1 — протоэнстатит, 2 — клиноэнстатит.

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний и интенсивности дифракционных максимумов клиноэнстатита и протоэнстатита в интервале углов $2\theta = 26 - 33^\circ$

Клиноэнстатит		Протоэнстатит	
межплоскостное расстояние d , Å	интенсивность максимума	межплоскостное расстояние d , Å	интенсивность максимума
3,27	5	3,16	10
3,16	7		
2,97	7	2,89	6
2,86	10		

Экспериментальная часть

Цель работы — установить действительную картину термических превращений метасиликата магния.

Методы исследования: высокочувствительная термография и рентген.

Термографические исследования выполнены на дериватографе с минимальной нагрузкой на термопаре. Скорость нагрева и охлаждения составляет 5° в минуту.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре УРС 50 И, оборудованном специальной приставкой. Приставка представляет собой печь с платино-родиевым нагревателем. В огнеупоре и кожухе печи сделаны отверстия для прохождения рентгеновских лучей, закрытые никелевой фольгой с целью уменьшения тепловых потерь в окружающую среду. Конструкция печи позволяет производить рентгеновскую съемку в интервале углов $2\theta = 0-90^\circ$ [2].

Трудность изучения собственно превращений $MgSiO_3$ и получения различными авторами сопоставимых результатов заключается, помимо большого структурного подобия кристаллических форм, еще и в том, что в качестве объекта изучения берутся исходные материалы различной чистоты. А примеси и добавки, даже в количестве 0,5—1%, как показывают исследования [3], в большой степени влияют на протекание процессов структурных превращений в метасиликате магнезия.

Тальки, энстатиты, бронзиты — природные магнезиосиликаты, используемые для получения кристаллических форм $MgSiO_3$, содержат иногда большое количество примесей: до 15% Fe_2O_3 , а также CaO , Al_2O_3 , окислы щелочных металлов, микропримеси.

Используя твердофазовый синтез из чистых окислов, можно избежать посторонних примесей. Но такой способ не гарантирует получение мономинерального продукта, так как реакция образования $MgSiO_3$ идет через промежуточный продукт Mg_2SiO_4 , который может частично сохраниться до конца обжига. Продолжительность синтеза в твердой фазе составляет несколько суток.

Наконец, известно, что $MgSiO_3$ в форме клиноэнстатита хорошо синтезируется из расплава. Однако, как показывают наши исследования, расплав, полученный из смеси чистых компонентов, закристаллизовывается не полностью.

Даже при дополнительной термической обработке, заключающейся в многократном фриттовании шихты, сохраняется до 10—15% аморфной фазы.

Таким образом, вопрос рационального получения кристаллического $MgSiO_3$ является сам по себе объектом изучения.

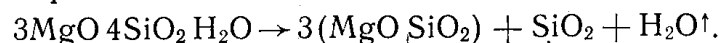
В настоящей работе исследуется поведение при нагревании модификации $MgSiO_3$, полученной в форме клиноэнстатита.

Клиноэнстатит синтезируется из расплава, причем выход закристаллизованного материала составляет 98—99%. Обеспечивается он минералогическим составом исходного материала — обогащенного талька. Достоинством применяемого талька (Алгуйское месторождение) является его высокая чистота (табл. 2).

Таблица 2
Химический состав обогащенного алгуйского талька

SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	ппп
63,00	31,53	0,89	0,14	0,06	4,70

Для получения клиноэнстатита тальк корректируется углекислым магнием, вводимым из расчета полного связывания выделяющегося при разложении талька кремнезема в метасиликат. Разложение талька происходит по реакции:



Содержание MgSiO_3 в дегидратированном продукте составляет 83%. MgSiO_3 плавится при температуре около 1550° . При плавлении порядок агрегации молекулярных группировок в жидкой фазе соответствует этому соединению. В расплаве растворяются SiO_2 и MgO — из MgCO_3 . Их группирование также осуществляется в соответствии с расположением структурных единиц в исходном расплаве.

Важно не перегревать расплав (практически температура не поднимается выше 1600°) и не давать большую выдержку в расплавленном состоянии, так как структурные связи в расплаве, соответствующие метасиликату магния, слабы и быстро разрываются, образуя группировки, отвечающие островной структуре форстерита. (Плавление MgSiO_3 считается инконгруэнтным).

Кристаллизация расплава происходит при температуре около 1550° . Последующее снижение температуры осуществляется постепенно. Закристаллизованный материал измельчается и обжигается дополнительно в течение 1 часа при 700° .

Полученный кристаллический материал состоит практически нацело из клиноэнстатита. Определяемое оптически содержание стеклофазы не превышает 1—2%; рентгенографически иногда фиксируется присутствие кристобалита (дифракционным максимумом, соответствующим межплоскостному расстоянию $d = 4,03 \text{ \AA}$).

На характер взаимоотношений кристаллических форм MgSiO_3 большое влияние оказывает размер частиц метасиликата. Для настоящего исследования используется тонкоизмельченный порошок клиноэнстатита с максимальным размером частиц 5 микрон.

Как следует из термограммы (рис. 2), нагревание клиноэнстатита вплоть до 1100° не сопровождается никакими тепловыми процессами. При 1100° имеет место эндотермический эффект.

На кривой охлаждения обнаруживается также одна температурная остановка — экзотермический эффект при 1060° . Так как для исследования взят чистый материал, химически устойчивый вплоть до температуры плавления, эндотермику при 1100° можно рассматривать только как полиморфное превращение из одной кристаллической модификации в другую.

Но при сравнении рентгенограмм исходного клиноэнстатита и обожженного при 1150° существенных различий в характере дифракционных максимумов не обнаруживается. После охлаждения обожженного клиноэнстатита сохраняется исходная структура. Следовательно, полиморфное превращение при 1100° обратимо. Экзотермический эффект на кривой охлаждения отражает обратимость высокотемпературного полиморфного превращения. Равенство площадей тепловых эффектов при прямом и обратном процессе свидетельствует о полноте перехода высокотемпературной формы в исходную. Причем, температура превращения сдвигается на 40° в область низких температур.

Рентгеновские исследования, выполненные при нагревании клиноэнстатита, позволяют установить характер высокотемпературной фазы.

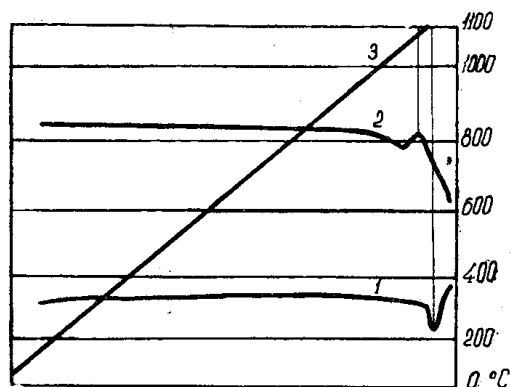


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагрева и охлаждения клиноэнстатита: 1 — кривая нагрева, 2 — кривая охлаждения, 3 — температурная кривая.

Съемка рентгенограмм производится с полуцилиндрических образцов, спрессованных из порошка исследуемого материала. Облучается поверхность сечения цилиндра. Температура регистрируется с помощью термодпары, установленной перед облучаемой поверхностью.

Исходя из описанных выше особенностей, установленных при сравнении рентгенограмм клиноэнстатита и предполагаемой (в соответствии с точкой зрения Фостера) высокотемпературной формы MgSiO_3 —протоэнстатита—представляется возможным производить рентгеновскую съемку не на всем диапазоне углов, а ограничиться узким интервалом ($2\theta = 42\text{--}48^\circ$), в котором при переходе от решетки клиноэнстатита к протоэнстатиту исчезает дифракционный максимум, соответствующий $d = 2,11 \text{ \AA}$, и появляется новый максимум, отвечающий межплоскостному расстоянию $d = 1,97 \text{ \AA}$.

Запись при съемке производится непрерывно путем постоянного реверсирования в заданном интервале углов 2θ .

На рентгенограмме клиноэнстатита в интервале углов $2\theta = 42\text{--}48^\circ$ фиксируются два дифракционных максимума, соответствующих межплоскостным расстояниям $d = 2,11 \text{ \AA}$ и $d = 2,20 \text{ \AA}$. Интенсивность последнего в три раза меньше. При нагревании материала такое положение максимумом сохраняется до 1100° . Затем начинается уменьшение интенсивности максимума, соответствующего $d = 2,11 \text{ \AA}$, а дифракционный максимум, отвечающий $d = 2,20 \text{ \AA}$, исчезает совершенно.

Одновременно появляется и растет максимум при $2\theta = 46^\circ$ ($d = 1,97 \text{ \AA}$), характерный для структуры протоэнстатита. При скорости нагрева $2,5^\circ$ в минуту дифракционный максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию $d = 2,11 \text{ \AA}$, полностью исчезает к 1200° .

На рентгенограмме при дальнейшем нагревании остается один дифракционный максимум, соответствующий $d = 1,97 \text{ \AA}$. Это полностью отвечает структуре протоэнстатита.

Дальнейшее нагревание до 1250° не сопровождается никакими перестройками кристаллической решетки.

При охлаждении системы вплоть до комнатной температуры метасиликат магния сохраняется в форме протоэнстатита.

Амплитуда максимума возрастает при охлаждении за счет уменьшения теплового колебания структурных элементов вокруг положения равновесия.

Как показывают исследования, стабилизация протоэнстатита, полученного при высокотемпературном полиморфном превращении из тонкозернистого клиноэнстатита, зависит от ряда причин.

1. От скорости нагрева в температурной области интенсивной перестройки структуры. Для увеличения полноты превращения необходимо медленное нагревание в интервале температур $1100\text{--}1200^\circ$.

2. От степени нагрева высокотемпературной фазы. Исследования показывают, что при охлаждении материала, обожженного при 1150° с трехчасовой выдержкой, сохраняется структура клиноэнстатита, в то время как материал, подвергнутый обжигу при 1250° , превращается в протоэнстатит относительно необратимо.

Выводы

1. Чистый клиноэнстатитовый материал с минимальным содержанием аморфной фазы (1—2%) при нагревании до 1100° претерпевает полиморфное превращение. По данным рентгеновского анализа, это превращение связано с переходом клиноэнстатита в протоэнстатит.

2. Переход клиноэнстатита в протоэнстатит при нагревании является процессом обратимым. При охлаждении обратное превращение фиксируется при температуре 1060°.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. ИЛ, 1962.
 2. Л. И. Дворкин. Исследование магнезиально-доломитового цемента как вяжущего для строительных изделий с органическими заполнителями. Диссертация, Томск, 1966.
 3. Л. Г. Лаврентьева, В. А. Преснов. Изв. вузов «Физика», № 5, 48—51, 1958.
 4. Thilo E., Rogge G. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1939, 341—362.
 5. W. R. Foster, Journal of the American Ceramic Society, 1951, 255—259.
 6. L. Atlas. The Journal of Geology, 1952, 125—147.
-