

К ПОЛИМОРФИЗМУ МЕТАСИЛИКАТА МАГНИЯ В СТЕАТИТОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

П. Г. УСОВ, В. И. ВЕРЕЩАГИН

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

В изделиях стеатитовой керамики фиксируется рентгеновским и пистрографическим анализами метасиликат магния в двух формах — протоэнстатит и клиноэнстатит. По мнению многих исследователей [1, 2, 3, 5], протоэнстатит является стабильно высокотемпературной модификацией $MgSiO_3$, клиноэнстатит — низкотемпературной. Точка перехода одной модификации в другую приводится в интервале температур $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$. Снятая нами термограмма клиноэнстатита, полученного на основе талька алгуйского месторождения расплавлением и последующей кристаллизацией, дает температуру перехода клиноэнстатита в протоэнстатит 1100°C и температуру обратного перехода 1060°C (рис. 1). Следовательно, обнаруживаемый при обычных температурах протоэнстатит находится в метастабильном состоянии и существует термодинамическая вероятность перехода его в клиноэнстатит. Необходимо отметить при этом, что протоэнстатит в той или иной мере стабилизирован стеклофазой керамики, поэтому следу-

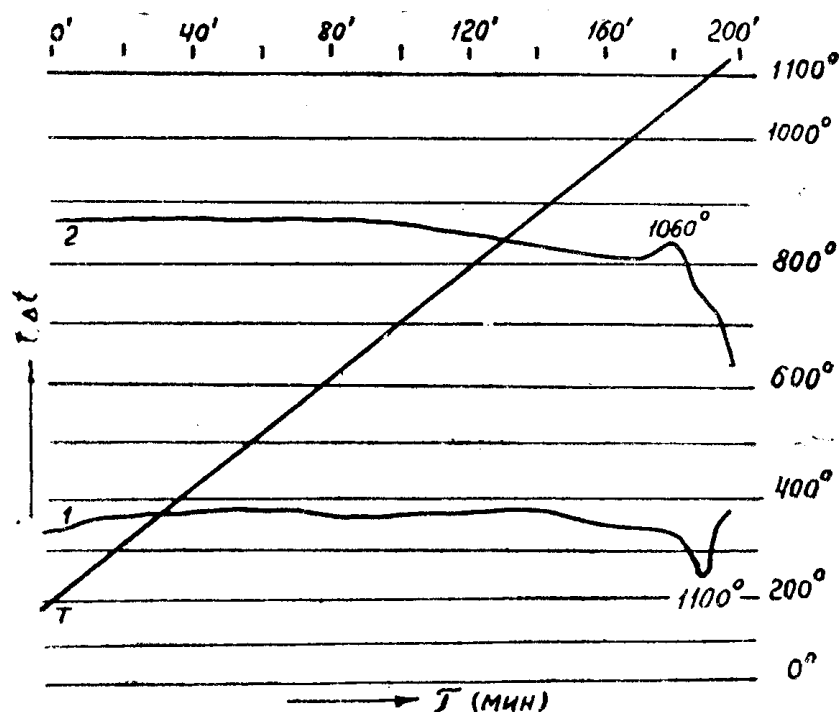


Рис. 1. Кривые ДТА (1 — нагревания, 2 — охлаждения) клиноэнстатита, полученного кристаллизацией расплава.

ет предполагать медленный переход протоэнстатита в клиноэнстатит. В отдельных случаях, например, при растирании спеков масс П-5 и Б-17 наблюдается быстрый переход основной массы протоэнстатита в клиноэнстатит, что подтверждает появление новых дифракционных максимумов на рентгенограмме растертых спеков и уменьшение интенсивности максимума для $d = 1,95$, характерного для протоэнстатита (табл. 1, рис. 2). Это объясняется недостаточной стабилизацией протоэнстатита стеклофазой, которая образовалась в процессе обжига

Таблица 1

Данные рентгеновского анализа спеков стеатитовых масс до и после растирания

Масса Б-17				Масса П-5			
снято с диска		снято с порошка		снято с диска		снято с порошка	
d	I	d	I	d	I	d	I
4,38	1	4,35	2,4	3,50	3,2	3,48	3,0
4,01	3	4,01	3,2	3,16	9,0	3,16	10,0
3,46	3	3,45	4,0	-	-	2,97	3,5
		3,22	5,5	2,89	10,0	2,87	5,0
3,14	10	3,12	10,0	2,72	2,6	2,706	2,6
		2,97	4,4	2,54	2,6	2,54	2,6
2,87	10	2,83	6,4			2,44	2,0
2,70	3	2,69	3,2	2,29	2,2	2,29	1,6
2,52	3	2,49	3,8	2,17	1,2	2,18	1,3
		2,42	3,0	2,047	1,0	2,11	1,3
2,28	3	2,27	2,4	1,95	3,5	1,95	2,8
2,208	1,2			1,89	1,0		
2,16	1			1,802	2,3		
2,09	0,8	2,09	2,0	1,68	2,0	1,70	2,0
2,03	1,3	2,03	1,3				
1,95	4	1,95	3,5				
1,79	2						
1,69	3,3	1,69	3,3				
1,63	1,6	1,623	3,5				

массы. При растирании изделий ощутимого изменения в составе кристаллической фазы керамики не наблюдается. Изменения в соотношении модификаций $MgSiO_3$ показывают рентгенограммы растертых изделий до температурной обработки и после нагревания на $500^\circ C$ в сторону уменьшения протоэнстатита (рис. 3, кривые 1, 4). Кривая ДТА этого же материала, снятая в интервале температур $20-500^\circ C$, имеет экзотермический эффект при $280-350^\circ C$ с максимумом при 320° (рис. 4). Эффект достаточно слабый и по величине в 3—4 раза меньше эффекта полиморфного превращения кристобалита. Чтобы выяснить, происходит ли переход протоэнстатита в клиноэнстатит постепенно во всем температурном интервале $20-500^\circ C$ или этот переход осуществляется в узкой температурной области $280-350^\circ C$, т. е. соответствует ли обнаруженный эффект ДТА этому переходу, снимались рентгенограммы порошков того же материала, обработанного до 280 и $350^\circ C$. Анализ рентгенограмм (рис. 4 и 3) показал, что до 280° изменение величины дифракционного максимума $d = 1,95$ имеет место, но незначительно, т. е. происходит медленное превращение протоэнстатита в клиноэнстатит. В интервале температур $280-350^\circ C$ происходит резкое изменение его; следовательно, соотношение модификаций кристаллической фазы меняется в сторону уменьшения протоэнстатита; четко оформляется максимум $d = 2,09$, характерный клиноэнстатиту. С дальнейшим увеличением температуры обработки до $500^\circ C$ соотношение протоэнстатита и клиноэнстатита в пробах не меняется. Рентгенограммы растертых изделий керамики, нагретых до 350 и $500^\circ C$, не имеют

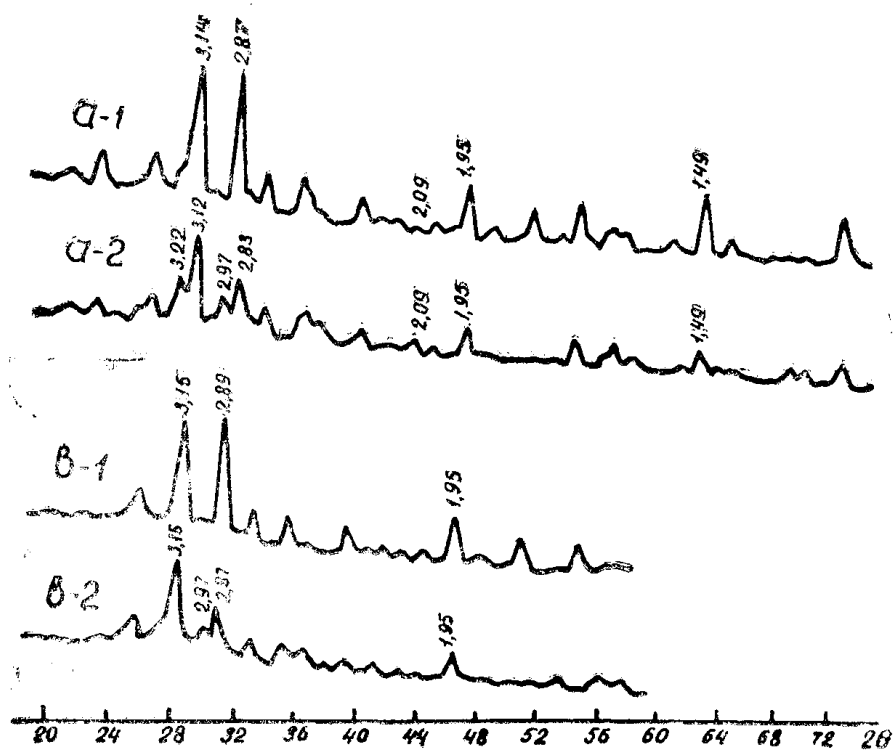


Рис. 2. Рентгенограммы снегов стеатитовых масс: а — Б-17, в — П-5 (1 — снято с диска, 2 — снято с порошка)

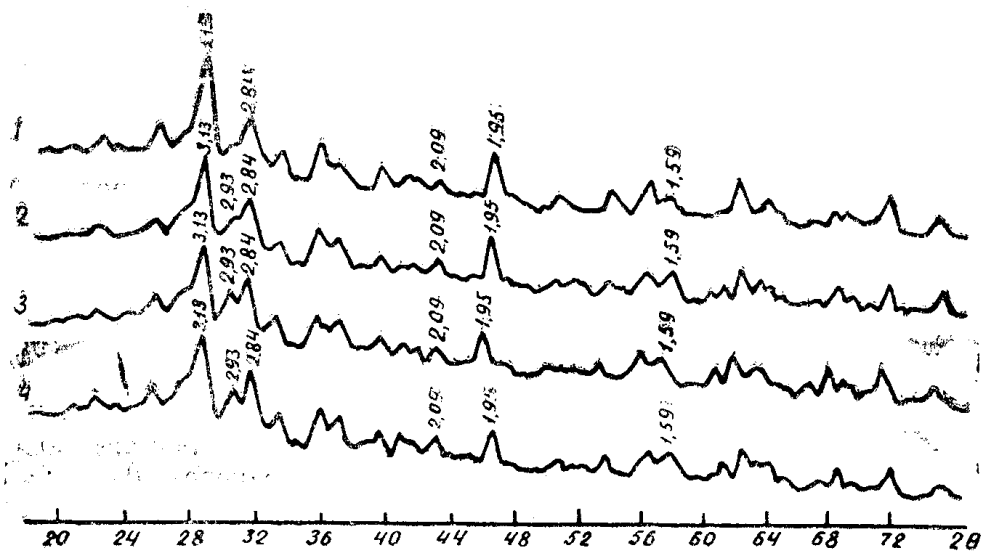


Рис. 3. Рентгенограммы растертых изделий массы П-5. 1 — исходной пробы; 2 — после нагрева до 280°; 3 — после нагрева до 350°; 4 — после нагрева до 500°.

различий (рис. 3, кривые 3, 4). Это подтверждается и другими данными: эффект при 320° на кривой ДТА проб после предварительных температурных обработок до 100°, 200° и 300° с выдержкой от 2 до 6 часов при указанных температурах уменьшается по мере увеличения температуры и длительности выдержки, эффект на кривой ДТА снимается полностью у проб, обработанных при 300°С (рис. 5). Молекулярный объем протоэвнстатита равен $32,4 \text{ см}^3/\text{г моль}$; у клиноэвнстатита — $31,5 \text{ см}^3/\text{г моль}$ [4], следовательно, переход протоэвнстатита в клиноэв-

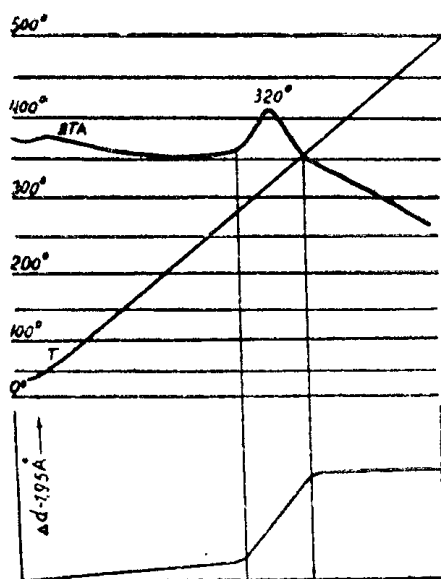


Рис. 4. Кривая ДТА изделия стеатитовой керамики ПИ-5 (скорость нагрева $5^\circ/\text{мин}$) и изменение дифракционного максимума d — 1,95 на рентгенограммах рис. 3.

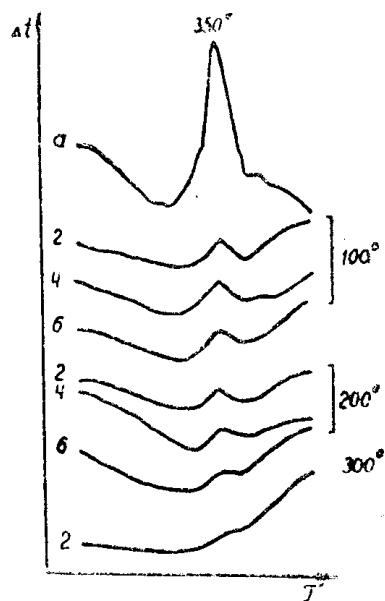


Рис. 5. Кривые ДТА (скорость нагрева $15^\circ/\text{мин}$): а — исходной пробы и после предварительной температурной обработки (100° , 200° , 300° — температура обработки; 2, 4, 6 — выдержка в часах при конечной температуре).

статит протекает с уменьшением объема, что влечет за собой потерю вакуумной плотности изделия, его прочности и диэлектрических характеристик. Нужно отметить, что в действительности описываемые нами процессы протекают значительно медленнее. Все наши исследования проведены на растертых до прохождения через сито № 0060 пробах, а не на монолитных образцах.

Выводы

1. Вследствие наличия в кристаллической фазе готовых изделий стеатитовой керамики метастабильной модификации — протоэнстатита — при температурах их хранения и службы протекают процессы релаксации, связанные с переходом протоэнстатита в клиноэнстатит, которые и являются главной причиной старения изделий.

2. Вышеуказанные процессы почти незаметны при комнатной температуре, с ростом температуры интенсивность их возрастает и наиболее интенсивно они протекают в интервале температур 280 — 350°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. Д. II, 97, 98. ИИЛ, М., 1962.
2. А. Палацкий. Техническая керамика. Госэнергоиздат, М.-Л., 1959.
3. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский и др. Диаграммы состояния силикатных систем, 41—47. Изд. «Наука», М.-Л., 1965.
4. А. С. Бережной, П. А. Кордюк. Доповіді АН УССР, № 10. 1417—1420, 1960.
5. W. R. Foster. High-Temperature x-Ray Diffraction Study of Polymorphism of Mg SiO_3 . Amer. Ceram. Society V. 34, № 9, 255—259, 1951.