

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
МЕТАСИЛИКАТА МАГНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
РАСПЛАВА СОСТАВА MgSiO_3**

П. Г. УСОВ, В. Н. ГУРИНА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Из анализа экспериментальных данных следует, что процессы образования модификаций MgSiO_3 при кристаллизации расплава стехиометрического состава протекают в соответствии с правилом Оствальда [1].

Превращения в исследуемой системе осуществляются с очень большой скоростью, поэтому трудно сохранить структуру материала, формирующуюся при охлаждении до определенной температуры, в чистом виде до нормальных условий, при которых производится изучение фазового состава продуктов. С целью определения последовательности образования полиморфных форм MgSiO_3 был применен метод закалки расплавов с разной степенью переохлаждения в момент кристаллизации.

При больших скоростях охлаждения, закалке в воде и на воздухе процессы фазообразования MgSiO_3 не доходят до равновесного низкотемпературного состояния, и в продуктах кристаллизации обнаруживается большое количество промежуточных метастабильных фаз. Ближайшая к расплавленному состоянию кристаллическая форма MgSiO_3 , обладающая наименьшей плотностью, имеет волокнистое строение; светопреломление $n_g' = 1,620$.

Количество ее увеличивается в мелких кусочках, капельках раскристаллизовавшегося расплава и уменьшается вплоть до полного исчезновения по мере увеличения размеров кусочков материала, то есть в условиях наименее интенсивного отвода тепла от системы. В крупных кусочках метасиликата преобладающей становится фаза, имеющая под микроскопом волокнистое, игольчатое, грубоволокнистое и, наконец, брусковидное и таблитчатое строение со светопреломлением от 1,620 до 1,654—1,660. Материал, охлаждающийся в более мягких условиях, подвергается более глубоким изменениям в структуре и дальше отстоит от расплавленного состояния; он имеет большую плотность, больший удельный вес. В табл. 1 приведены некоторые свойства MgSiO_3 в функции от степени переохлаждения расплава в момент кристаллизации. Сравнение рентгенограмм показывает, что материал с наименее плотной структурой имеет много черт, присущих дифракционной картине протозэнстатита: $d = 3,16$; $I = 10$; $d = 2,72$; $d = 1,97$; $d = 1,71$; $d = 1,49$; $d = 1,31$ Å. С увеличением же плотности структуры на рентгенограммах усиливаются линии клиноэнстатита: $d = 2,86$; $d = 2,10$; $d = 1,78$; $d = 1,60$; $d = 1,52$; $d = 1,37$ Å. Продуктом медленной кристаллизации расплава является чистый клиноэнстатит. Эта форма MgSiO_3 обладает на-

Т а б л и ц а I
Свойства метасиликата магния в функции от степени переохлаждения расплава

	Стекло	Кристаллизация в воде	Кристаллизация на воздухе	Кристаллизация в печи при 700°C	Медленная кристаллизация расплава
Показатель светопреломления	1,58	преобладает $Ng' = 1,620$, поднимается до $Ng' = 1,653$	$Ng' = 1,620 - 1,660$, преобладает $Ng' = 1,653$	$Ng' = 1,640 - 1,660$, преобладает $N = 1,660$	$Ng = 1,660$, $Np = 1,651$
Удельный вес, g/cm^3	2,76	3,13	3,15	3,19	3,20
Габитус кристаллов		волокнистые агрегаты, тонкие	тонкие и грубоволокнистые агрегаты	таблитчатые, брусковидные кристаллы	призматические таблитчатые кристаллы, полисинтетические двойники

и большим светопреломлением ($n_g=1,660$; $n_p=1,651$) и удельным весом; имеет низшую по сравнению с протоэнстатитом симметрию, обнаруживает полисинтетическое двойникование. Это указывает [2] на то, что клиноэнстатит является продуктом полиморфного превращения 1 рода из более высокотемпературной формы.

Следовательно, в первично выделяющейся наименее плотной структуре протоэнстатита, которую можно зафиксировать, применяя быстрое переохлаждение расплава в момент кристаллизации, происходят более или менее глубокие, в зависимости от степени переохлаждения, изменения в сторону уплотнения; полный переход в низкотемпературную форму имеет место только при медленном охлаждении расплава. Существование неравновесных промежуточных структур $MgSiO_3$ допускается, исходя из особенностей решетки метасиликата магния [3, 4].

Аналогичную вышеописанной последовательность кристаллизации можно наблюдать и при термообработке стекла состава $MgSiO_3$. В соответствии с правилом Оствальда из стекла исследуемого состава первой должна выделяться фаза, близкая к устойчивой при высокой температуре. Но продуктом низкотемпературной, при $920^\circ C$, кристаллизации стекла является фаза с высоким светопреломлением: (1,653). Следует полагать, что эта фаза претерпевает превращения в сторону уплотнения уже в момент выделения, так как процесс происходит при температуре устойчивого состояния клиноэнстатита. Стабилизируя определенным образом выделяющуюся при термообработке стекла фазу (введением в шихту 30% бариевоалюмосиликатного стекла), можно получить кристаллы $MgSiO_3$ аналогичного габитуса, но с более низким светопреломлением (1,612). При обжиге выше $1200^\circ C$ структура новообразования переходит в устойчивую ромбическую форму — протоэнстатит, который имеет тонкозернистое строение и в силу этого не подвержен превращениям при охлаждении.

Вывод: Фазообразование $MgSiO_3$ при кристаллизации расплава стехиометрического состава осуществляется ступенчато, от менее плотной структуры протоэнстатита к клиноэнстатиту.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. ИЛ, М., 1962.
 2. У. Д. Кингери. Введение в керамику. 92, М., 1964.
 3. L. Atlas. Journ. Geology. 60, 125, 1952.
 4. W. L. Brown, N. Morimoto, I. V. Smith. Journ. Geology. 69, № 5, 609, 1961.
 5. N. L. Bowen, O. A. Andersen. Amer Journ. Sci. (4) 37, 417, 1914.
-