

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКАНИЯ МЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, К. В. ЦАКАНЯН,
 Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и Г. Х. ГАРИБЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VIII 1976

Проведено электронно-микроскопическое исследование спекания метасиликата кальция. Показано, что для CaSiO_3 характерно глобулярное строение скелета. Спекание метасиликата кальция проходит в два этапа: первый—низкотемпературное, поверхностное спекание до 400° , сопровождается припеканием глобул в местах точечного контакта, второй—объемное спекание при $t > 700^\circ$, сопровождается постепенным «срастанием», а затем и вязкотекучим «слиянием» множества глобул в грубодисперсную пористую и стеклообразную массу. При $t > 800^\circ$ наблюдается кристаллизация CaSiO_3 с образованием нескольких кристаллических фаз, из которых преобладает волластонит.

Оптимальная температура обработки для повышения адсорбционной активности CaSiO_3 $200\text{--}250^\circ$. При применении его в качестве наполнителя полимеров рекомендуется t обработки $400\text{--}600^\circ$, при которой поверхность CaSiO_3 «очищается» от CaCO_3 и образуется рыхлоупакованная широкопористая структура.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 23.

В работе [1] было показано, что метасиликат кальция, получаемый по способу [2, 3], может быть использован в качестве активного наполнителя полимеров. На качество полимера определенное влияние оказывают дисперсность и пористость наполнителя, регулируемые термической обработкой [4—6].

В настоящей работе приведены результаты электронно-микроскопического исследования влияния термической обработки на структуру CaSiO_3 . Подобные исследования ранее не проводились, по-видимому, из-за трудности препарирования тонкодисперсного порошка CaSiO_3 (снятие реплики).

В качестве исходного образца был взят CaSiO_3 опытно-заводского производства, содержащий до 5 вес. % CaCO_3 . Электронно-микроскопическое исследование проводилось по [7]. Для всех образцов определялась величина удельной поверхности S (по БЭТ, из изотерм адсорбции криптона [8]) и снимались спектры поглощения (смесь KBr с 0,02 вес. % образца). В ряде случаев дополнительно снимались рентгенограммы.

Условия термической обработки и основные результаты исследования приведены в таблице.

Таблица

Влияние термической обработки на адсорбционно-структурные характеристики CaSiO_3 . Продолжительность обработки 4 часа

№ образца	Температура обработки, °C	Величина удельной поверхности, S , $\text{м}^2/\text{г}$	Средний объем пор, $V_{\text{ср}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, $d_{\text{ср}}$, Å	Структура
1	150	156,8	0,72	183	глобулярная
2	200	184,0	0,71	153	"
3	250	185,4	0,72	156	"
4	300	158,5	0,71	179	"
5	400	133,7	0,69	202	глобулярная, агрегация
6	500	137,5	0,66	193	"
7	600	134,3	0,66	195	бидисперсная—глобулы, агрегаты
8	700	42,5	0,22	200	широкопористая, стекловидная
9	800	14,0	—	—	губчатая, стекловидная, кристаллы
10	900	7,4	—	—	стекловидная, кристаллы
11	1000	6,0	—	—	"
12	1200	5,6	—	—	"

Примечание: $V_{\text{ср}}$ определялся "экспикаторным" способом — по поглощению паров бензола, 1 : образец, предварительно высушенного при 100° до постоянного веса. $d_{\text{ср}}$ определялся из соотношения $d_{\text{ср}} = \frac{4V_{\text{ср}}}{S}$, справедливого для корпускулярных систем.

Как видно из таблицы и рис. 1, прогрев CaSiO_3 до 250° сопровождается ростом поверхности, при 300° S несколько уменьшается, оставаясь постоянной в интервале $400-600^\circ$, и резко сокращается при 700° .

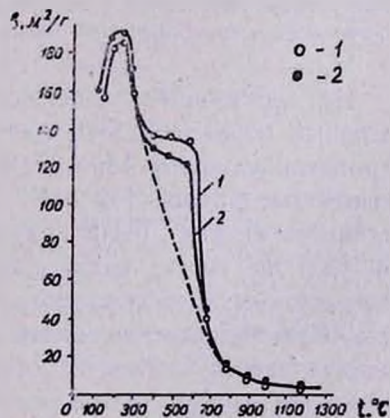


Рис. 1. Зависимость величины удельной поверхности от температуры прогрева образцов метасиликата кальция, содержащих до: 1 — 5 вес. % CaCO_3 ; 2 — 3 вес. % CaCO_3 .

Кривая зависимости поверхности CaSiO_3 от температуры прогрева (рис. 1) несколько отличается от кривых, полученных для других аморфных силикатных материалов [9—12]. Характерное для послед-

них линейное падение S с ростом температуры до $200\text{--}250^\circ$ в случае CaSiO_3 нарушено (в области $400\text{--}600^\circ$).

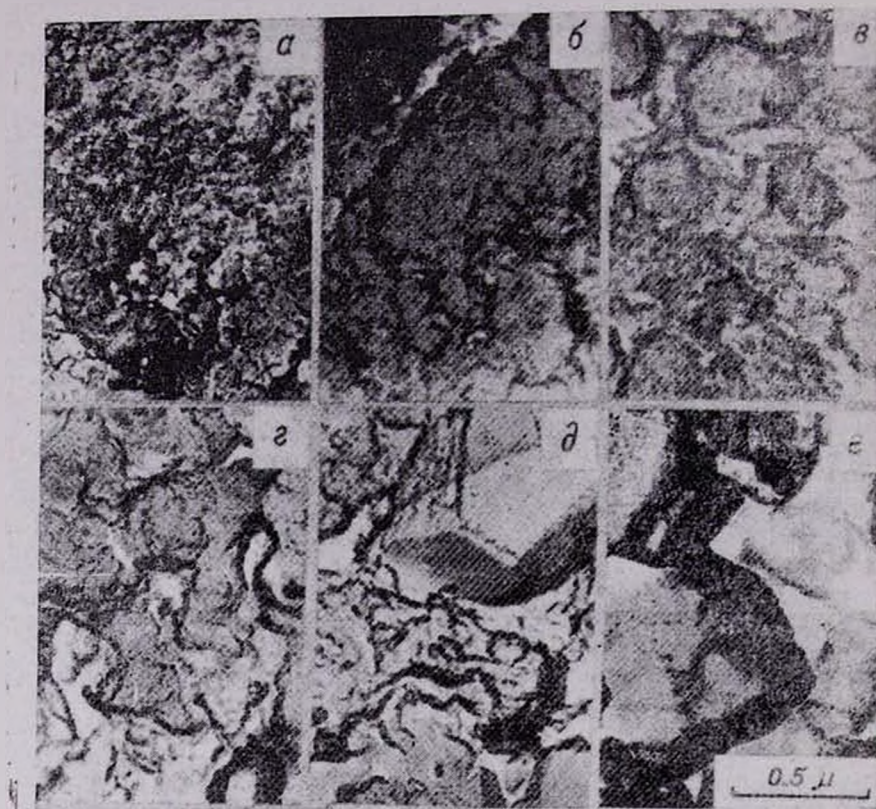


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик, полученных с поверхности образцов метасиликата кальция: исходного—*а* и термически обработанных при 400° —*б*, 600° —*в*, 700° —*г*, 800° —*д*, 900° —*е*.

На электронно-микроскопическом снимке (рис. 2а) видно, что исходный образец CaSiO_3 имеет глобулярное строение скелета с размером глобул $D_{\text{с.н.}}$ $150\text{--}300 \text{ \AA}$, что характерно для аморфных силикатных материалов [12—14]. Аморфизированные образцы различных силикатов кальция были получены и в [15]. Выдержка CaSiO_3 при $150\text{--}300^\circ$ не вносит каких-либо изменений в морфологию образца. Электронно-микроскопические снимки образцов 1—4 подобны рис. 2а. При 400° наблюдается заметное уплотнение скелета (рис. 2б). Индивидуальность глобул, их сферическая форма заметно нарушены—множество глобул плотно «срослись» друг с другом. Постепенное повышение температуры до 600° вызывает «стягивание» глобул в отдельные группировки—агрегаты (рис. 2в). Для образца характерна билисперсная упаковка—рыхлоупакованные агрегаты (о рыхлости упаковки можно судить по тональности отдельных участков снимка), со-

стоящие из множества плотноупакованных, почти полностью «сросшихся» глобул. При 700° глобулярная структура отсутствует (рис. 2г). На снимке видна бесформенная масса с широкими порами—полостями (более светлые участки). Следы глобулярной структуры проматриваются на поверхности плотной массы. Такая структура характерна для пористых, губчатых стекол. Грубодисперсное, неоднородное строение скелета имеет образец 9. На снимке видны губчатая структура, области плотной массы и кристаллическое образование слоистого строения. ИК спектр образца подобен спектру волластонита [6] (кр. 5, 7 рис. 3), в то время как ИК спектры предыдущих образцов идентичны спектру стекловидного CaSiO_3 [6] (рис. 3, кр. 1—4). Образование волластонита при 800° отмечалось в [7] при термической обработке различных гидросиликатов кальция. При 900° количество и размеры кристаллических образований заметно увеличиваются (рис. 2е). И наконец, образец CaSiO_3 , прокаленный при 1000° , почти полностью состоит из волокнисто-слоистой структуры (рис. 4а), которую, на основании [7] и данных ИК спектра (рис. 3, кр. 6), можно отнести к волластониту. На отдельных участках реплики наблюдаются микрообласти широкопористой расплывшейся массы (рис. 4б), плотноупакованных блоков (рис. 4в) и группировок из наложенных кристаллов кубической формы (рис. 4г). Наряду с вышеописанной структурой (рис. 4а-г) в CaSiO_3 при 1200° наблюдаются и другие кристаллические образования, по форме напоминающие «иглы»—крупные, с параллельной линией роста (рис. 4д), и более мелкие (рис. 4е), беспорядочно расположенные на поверхности плотной массы.

Многофазовость кристаллической структуры образцов 11, 12 была подтверждена и рентгенографически. На дебаграммах этих образцов, помимо основных линий межплоскостных базисных расстояний—1,705; 296; 3,3; характерных для волластонита [18], отмечаются более

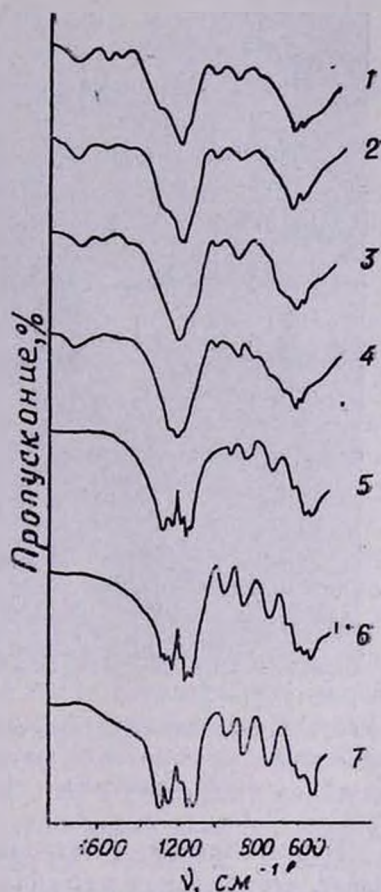


Рис. 3. ИК спектры поглощения эталонных [6] образцов метасиликата кальция: стекловидного — 1, волластонита — 7 и метасиликата кальция (5 вес. % CaCO_3): исходного — 2 и термически обработанных при 400° — 3, 600° — 4, 800° — 5, 1000° — 6.

слабые рефлексы, например, 1,87; 1,9; 2,03; 2,81 и т. д., которые можно отнести к другим кристаллическим новообразованиям силиката кальция. В ИК спектрах деформационные колебания остова решетки этих кристаллов перекрываются более сильными полосами соответствующих колебаний основного компонента—воластонита (по снимкам более 90% поверхности).

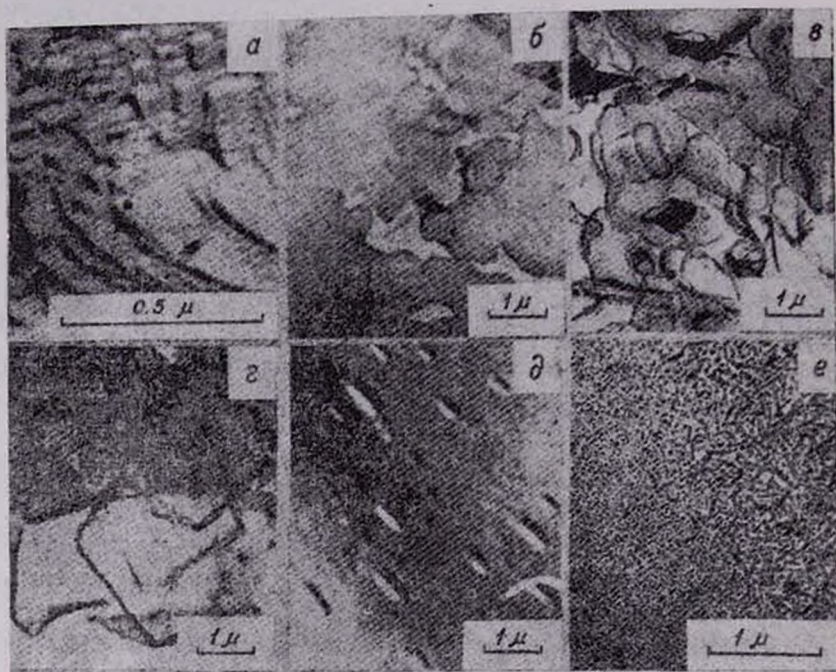


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки сахооттененных платиной угольных реплик, полученных с поверхности образцов метасиликата кальция, термически обработанных при 1000° — а, б, в, г и 1200° — д, е.

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование показывает, что спекание метасиликата кальция проходит по механизму, общему для корпускулярных систем [12, 19, 20]. Прогрев CaSiO_3 до 250° сопровождается лишь удалением адсорбированной воды, т. к. при постоянном значении $V_{\text{ср}}$ наблюдается лишь рост поверхности—структурные изменения на снимках не наблюдаются. Спекание глобулярного скелета начинается при $t > 250^\circ$ и состоит из двух этапов. Первый—низкотемпературное спекание до 600°, характеризуется поверхностным припеканием глобул. Преимущественное размягчение вещества в местах точечного контакта (диффузия вакантных мест к поверхности глобул) приводит к постепенному «срастанию» глобул в области контактирования. Это вызывает общее стягивание структуры и агрегацию глобул (постепенное уменьшение $V_{\text{ср}}$). Уплотнение структуры в одном месте (внутри агрегатов) приводит к образо-

ванию пустот в другом (между агрегатами). Для образцов 6, 7 характерна бидисперсная пористость—пустоты между «сросшимися» глобулами и широкие поры между агрегатами (по снимкам $\sim 2000\text{\AA}$ и более). Такое укрупнение элементов структуры должно сопровождаться уменьшением поверхности, причем, если учесть возрастающую с температурой дегидратацию поверхности силикатного материала [21] (удаление поверхностных ОН-групп), то сокращение s должно быть значительным. Однако, как это видно из рис. 1, s в интервале $400\text{—}600^\circ$ не меняется. В [4—6] было показано, что для карбонизированного метасиликата кальция (содержание CaCO_3 более 20 вес.%) при 600° возможен даже рост поверхности.

При $400\text{—}600^\circ$ в структуре CaSiO_3 протекают два параллельных процесса: с одной стороны, поверхностное припекание и агрегация глобул (уменьшение s), с другой—своего рода «очищение» CaSiO_3 от экранирующих его поверхность примесных включений CaCO_3 (температурное разложение CaCO_3 [4]). По-видимому, в нашем случае скорости протекания процессов и соотношение CaSiO_3 к CaCO_3 примерно уравниваются. На рис. 1 приведена кривая зависимости s от t для другого образца CaSiO_3 , содержащего ~ 3 вес. % CaCO_3 . И в этом случае в интервале $400\text{—}600^\circ$ отмечается постоянство s , хотя площадка и несколько уже, т. к. имеет более пологий ход. Можно предположить, что для чистого CaSiO_3 зависимость s от t будет проходить по пунктирной линии, т. е. подчиняться общей закономерности линейного падения s с ростом температуры прогрева. К сожалению, получить достаточно чистые образцы CaSiO_3 в обычных условиях очень трудно, т. к. карбонизация образца возможна не только в процессе синтеза (атмосферный CO_2), но и при промывке, фильтрации и сушке. Известно, что метасиликат кальция в водной среде подвергается гидролизу [2], поэтому образование свободного CaO увеличивает возможность образования CaCO_3 . Если представить, что гидролиз проходит прежде всего на поверхности глобул CaSiO_3 , то в результате карбонизации должен образоваться своего рода карбонатный «чехол», экранирующий действительную поверхность образца (толщина «чехла» и степень покрытия поверхности глобулы зависят от степени карбонизации).

Второй этап спекания начинается при $t \geq 700^\circ$ и характеризуется интенсивным массовым «срастанием» глобул в плотную стеклообразную массу. При этом наблюдается как внутри-, так и межагрегатное спекание. При этой температуре и выше явление размягчения дисперсной массы способствует взаимному «слиянию» множества глобул в одно целое (вязкотекучее состояние—результат интенсивной диффузии вакантных мест [19, 20]). Объемное спекание сопровождается резким сокращением S и $V_{\text{ср}}$ (очищение поверхности от CaCO_3 при этих температурах обработки не оказывает существенного влияния на S из-за большой скорости процесса спекания).

В образовавшейся вязкотекучей стеклообразной массе становится возможной ориентированная, направления перегруппировка строительных блоков структуры—кальций-кремнекислородных тетраэдров, в цепочки волластонитовой структуры. Образование в первую очередь волластонита подтверждается слабыми рефlekсами псевдоволластонита на дебаеграммах исходного образца CaSiO_3 . С ростом температуры прогрева скорость кристаллизации CaSiO_3 возрастает, причем наряду с волластонитом наблюдаются и другие новообразования, представляющие собой различные кристаллические структуры силиката кальция. Точная идентификация кристаллов при данной постановке эксперимента затруднена (кроме волластонита). Нами планируется более детальное рентгеноструктурное и кристаллооптическое исследование, предусматривающее разделение компонентов кристаллической структуры. На основании проведенных опытов можно заключить, что для получения активных сорбентов термическую обработку следует проводить при $200\text{—}250^\circ$, когда происходит наибольшее увеличение поверхности CaSiO_3 . Если же присутствие CaCO_3 в CaSiO_3 нежелательно, то необходима более высокотемпературная обработка при $400\text{—}600^\circ$. Кроме «очищения» образца, такая обработка дает возможность получать широкопористые структуры, поры которых (зазоры между агрегатами) доступны крупным молекулам полимеров. Поэтому и применение такого наполнителя, термически обработанного при 600° , дало возможность в [1,4—6] получить полимер со значительно улучшенными физико-механическими свойствами.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԹԵՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆ-ՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Կ. Վ. ՑԱԿԱՆՅԱՆ
Ժ. Վ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Գ. Ղ. ԴԱՐԻԱՅԱՆ

Առաջարկվում է CaSiO_3 ադսորբցիոն հատկությունները բարձրացնելու համար կատարել ջերմային մշակում $200\text{—}250^\circ$ Այն դեպքում, երբ CaSiO_3 օգտագործվում է որպես լցանյութ պոլիմերների ստացման բնագավառում, անհրաժեշտ է կատարել ջերմային մշակում $400\text{—}600^\circ$, որի ժամանակ CaSiO_3 մակերեսը «մաքրվում է» CaCO_3 -ից և մանրադիսպերս գլորուլային կառուցվածքը վեր է ածվում լայնածակոտկեն փխրուն ստրուկտուրային կառուցվածքի:

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF CALCIUM METASILICATE CALCINATION PROCESS

E. B. HOVHANESSIAN, K. B. HOVHANESSIAN, K. V. TSAKANIAN,
G. V. GABRIELIAN and G. H. GARIBIAN

A thermal treatment at $200\text{—}250^\circ\text{C}$ was suggested to raise the adsorption qualities of CaSiO_3 . It must be carried out in a temperature

range of 400–600°C if CaSiO_3 is meant to be used as a filler for polymers. During the latter treatment the CaSiO_3 surface is said to be cleaned from ingredients and the finely dispersed globular structure is transformed into a frail one with large pores.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Ирген, Е. А. Чиркова, Сб. «Макромолекулы на границе раздела фаз», Изд. «Наукова думка», К., 1971, стр. 208.
2. М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян, Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., 14, № 3, (1961).
3. М. Г. Манвелян, С. В. Геворкян, Г. Г. Бабалян, ЖВХО, 7, 75, (1962).
4. Е. А. Чиркова, Ю. А. Эльтеков, Б. А. Ирген, ЖФХ, 48, 2822 (1974).
5. Л. А. Ирген, Е. А. Чиркова, Ю. А. Эльтеков, Механика полимеров, вып. 2, 1973, стр. 253.
6. Л. А. Ирген, Е. А. Чиркова, М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, Авт. свид., № 454168, 25. 12. 1974.
7. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 378 (1973).
8. А. В. Киселев, А. Я. Королев, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, Колл. ж., 22, 672 (1960).
9. М. Г. Манвелян, Г. И. Микаэлян, Э. Б. Оганесян, Э. Б. Овсепян, Н. А. Манукян, Химия и технология топлив и масел, вып. 6, 1963, стр. 33.
10. Г. Рус, Сб. Каталитиз, Катализаторы органических реакций, ИЛ, М., 1955, стр. 115.
11. R. A. Nordshtand, W. E. Kreger, H. E. Ries, J. Phys. Coll. Chem. 55, 621 (1951)
12. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 29, 95 (1967).
13. А. В. Киселев, Е. А. Леонтьев, В. Е. Лукьянович, Ю. С. Никитин, ЖФХ, 30, 2149 (1956).
14. E. L. Crapan, Acta Chim. scient. hung., 49, 165 (1966).
15. Н. А. Торопов, Х. С. Никогосян, А. И. Бойков, ЖНХ, 1159 (1959).
16. H. Moenke, Mineralspektren, Vol. I, 1962; Vol. II, 1964. Akademie Verlag, Berlin.
17. Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН СССР, 119, 123 (1958).
18. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Гостгеолтехиздат, М., 1957, карт. № 717.
19. Я. И. Френкель, Ж., эксп. теор. физики, 16, 29 (1946).
20. В. Я. Пинес, Усп. физ. наук, вып. 4, 501 (1954).
21. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, ЖФХ, 39, 453 (1965).