

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանրու 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284.46.54-114.131:66.046.4

ФАЗОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО  
ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ  
ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Л. А. ХАЧАТРЯН и С. С. КАРАХАНЫАН

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 VII 1998

Методами дериватографического, рентгенографического (при высокой и комнатной температурах), кристаллооптического анализов исследованы преобразования в синтетическом гидросиликате магния состава  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$  (СГМg) и фазовые изменения в продуктах обработки смеси СГМg-NaCl при нагревании в области температур 20-1000°C. Показано, что в присутствии хлористого натрия расширяется температурный интервал преобразования СГМg в энстатит (600-900 вместо 790-900°C). При этом начальная температура образования энстатита снижается на ~100°C.

Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 9.

Получение неорганических соединений с четко выраженной кристаллической структурой в виде игольчатых и, особенно, нитевидных и волокнистых частиц является одной из актуальных задач современного материаловедения. Среди этих соединений большой интерес представляют и волокнистые (асбестоподобные) фторсиликаты. Последние благодаря наличию ценных физико-технических и химических свойств являются дефицитным сырьем для многих отраслей промышленности и современной техники. Наряду с применением химических реактивов, природных минералов и горных пород [1,2] для получения волокнистых фторсиликатов нами был применен синтетический гидросиликат магния (СГМg) [3].

Для установления механизма образования волокнистых фтор-силикатов из СГМg перспективно исследование фазового состава продуктов взаимодействия компонентов, входящих в состав исходных смесей. Проведенные исследования показали, что введение хлористого натрия в состав исходных смесей на основе СГМg влияет на степень преобразования СГМg в волокнистые фтор-силикаты, а также на характер (морфологию) и размеры растущих кристаллов этих фторсиликатов в системе. Следует отметить, что смесь СГМg-NaCl лежит в основе исходных составов смесей для получения и ряда слоистых фторсиликатов. В этой связи актуальное значение приобретает исследование фазовых составов продуктов обработки смеси СГМg-NaCl, а также хода превращений СГМg в области 20-1000°C. В настоящей работе рассмотрены результаты этих исследований.

### Методика эксперимента

Для лучшей интерпретации данных, полученных при изучении смеси СГМg-NaCl, был исследован также СГМg, синтезированный по методике [4]. Оксидный состав СГМg, рассчитанный на основании его химического состава (масс.%): SiO<sub>2</sub> 44,03; MgO 27,78; R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,8; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 14,80; H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> 12,41; Σ 99,82, близок к стехиометрическому (MgO·SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Хлористый натрий (NaCl) применялся в виде химического реактива марки "х.ч." и его содержание в смеси составляло ~10-15 масс.%.

Преобразования в СГМg и смеси СГМg-NaCl при нагревании исследовали методами дифференциально-термогравиметрического (рис.1) с привлечением рентгеновского при высокой (ВТРА) и комнатной температурах, а также кристаллооптического анализом. Дифрактограммы были сняты на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-2" с высокотемпературной приставкой (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр), что позволило непрерывно следить за ходом превращений и определить фазы, характерные для этих температур.

Из рис.1 видно, что фазовые преобразования, происходящие в СГМg и в смеси СГМg-NaCl при нагревании, отличаются, особенно, в области 500-1000°C. В связи с этим дифрактограммы СГМg и смеси СГМg-NaCl снимались при 20, 500, 600, 700, 800 и 900°C. Дифрактограммы при 500°C снимались после экспозиции 30 мин, а при 600, 700, 800, 900°C — после 15 мин.

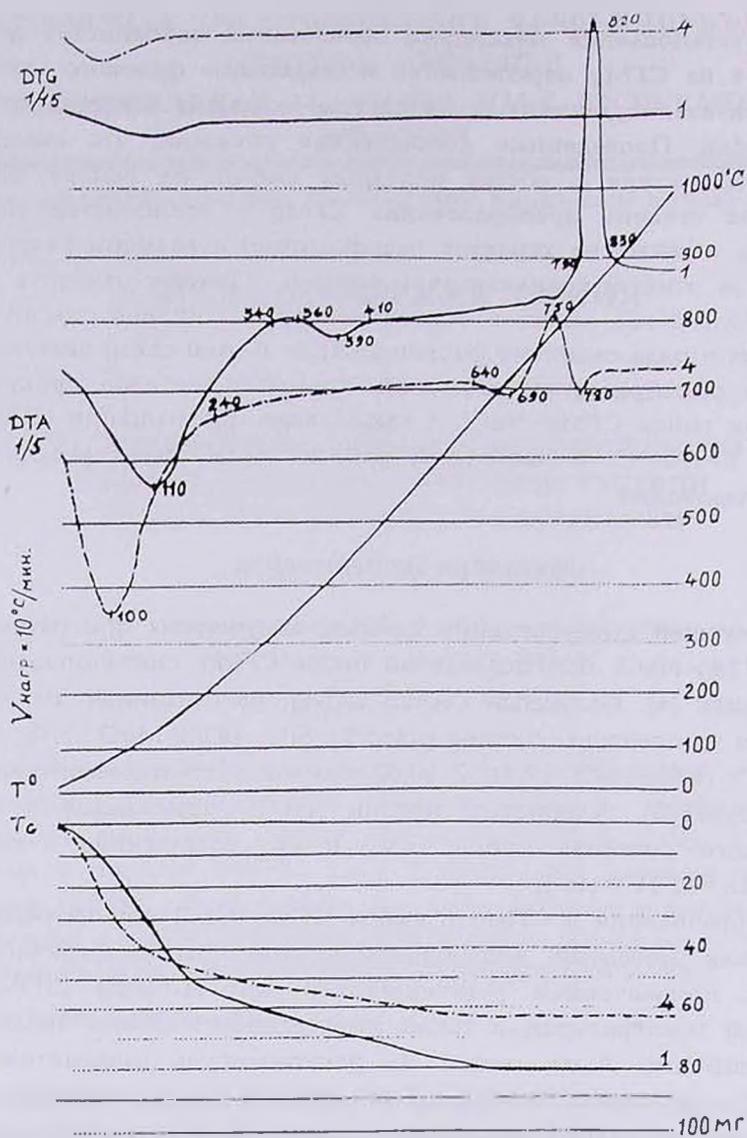


Рис.1. Дериwатогpаммы синтетического гидросиликата магния (СГМg) – 1 и смеси СГМg–NaCl – 4.

## Результаты и их обсуждение

Преобразования СГМg при нагревании. На дериватогpамме СГМg (рис.1-1) эндозффект, расположенный в области 80-340°C с максимумом при  $t_c \approx 110^\circ\text{C}$ , по-видимому, связан с выделением сорбционной воды. Ширина пика на дериватогpамме говорит о постепенной потере воды и аморфном характере вещества. Потеря массы образца в

этом интервале температур составляет ~20-22% (рис.1,  $T_y-1$ ). Кинетические константы этого эффекта рассчитаны методом, разработанным Хоровитцем-Метцгером [5]. Значение кажущейся энергии активации  $E^*$ , определенное вблизи максимума ( $t_y \approx 110^\circ\text{C}$ ) порядка  $-6,6$  ккал/моль ( $-27,74$  кДж/моль), а порядок реакции  $n \sim 1$ , т.е. этот эффект отражает потерю в основном сорбционной воды, и процессом, контролирующим скорость дегидратации, скорее всего, является поверхностная диффузия. Не исключено, что этот эффект может быть связан и с уходом части кристаллизационной воды.

Экзоэффект в интервале  $790-850^\circ\text{C}$  ( $t_y \approx 820^\circ\text{C}$ ) свидетельствует об образовании новой фазы. Уменьшение массы СГМг наблюдается до температуры  $820^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о присутствии в его составе сорбционной, связанной воды и гидроксильных ионов (ОН)

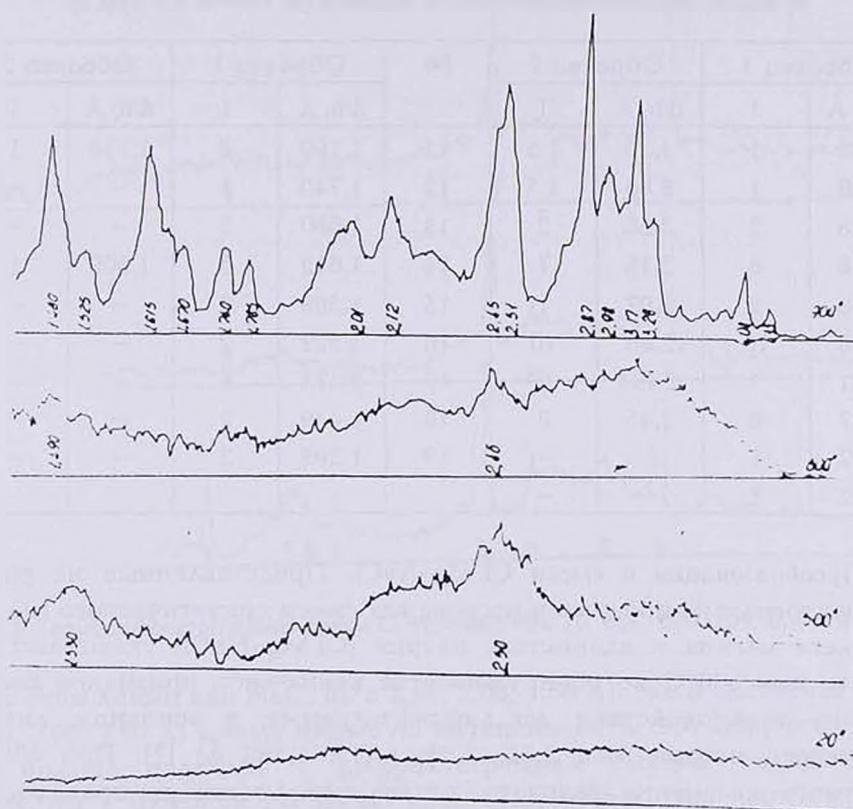
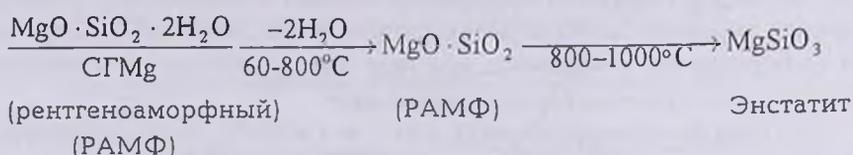


Рис.2. Термодифрактограммы СГМг при 20, 500, 800 и  $900^\circ\text{C}$ .

Термодифрактограммы СГМг (рис.2) подтверждают рентгеноаморфный характер СГМг в интервале  $20-800^\circ\text{C}$ . Лишь при  $900^\circ\text{C}$  на рентгенограмме преобладают линии энстатита с базальными расстояниями  $d/n$  4,40; 3,17; 2,87; 2,51; 2,45; 2,12; 1,785; 1,615; 1,525; 1,480 Å вместе со слабыми линиями форстерита ( $d/n$  4,08; 2,97; 2,01;

1,74 Å) [6]. Образование этих фаз подтверждают также снятые при комнатной температуре рентгенограммы образцов СГМg, полученных охлаждением: а) после ВТРА (от  $t=900^{\circ}\text{C}$ ) (табл., обр.1); б) после дериватографического анализа (от  $t_{\text{нагр}}=1000^{\circ}\text{C}$ ) (табл., обр.2).

Таким образом, превращения, происходящие при нагревании в СГМg, можно представить в следующей последовательности:



Таблица

Результаты рентгеновских исследований при комнатной температуре образцов СГМg, полученных охлаждением: а) после ВТРА (от  $t=900^{\circ}\text{C}$ ) (обр.1); б) после дериватографического анализа (от  $t=1000^{\circ}\text{C}$ ) (обр.2)

Образец 1		Образец 2		№	Образец 1		Образец 2	
d/n, Å	I	d/n, Å	I		d/n, Å	I	d/n, Å	I
4,45	1	4,39	1,5	11	1,190	2	1,778	1
4,08	1	3,86	1,5	12	1,740	1	—	—
3,28	2	3,26	2	13	1,660	3	—	—
3,18	6	3,15	7	14	1,612	5	1,609	1
2,98	2	2,97	1	15	1,598	2	—	—
2,88	10	2,86	10	16	1,532	2	—	—
2,51	7	2,494	2	17	1,475	5	—	—
2,47	6	2,45	3	18	1,449	2	—	—
2,12	1	—	—	19	1,398	3	—	—
2,02	1	—	—					

Преобразования в смеси СГМg-NaCl. Представленные на рис.3 дифрактограммы продуктов нагревания смеси синтетического гидросиликата магния и хлористого натрия (СГМg-NaCl) указывают на то, что при  $500^{\circ}\text{C}$  не обнаруживается каких-либо признаков химического взаимодействия, на дифрактограмме, в основном, линии хлористого натрия ( $d/n$  2,81; 2,03; 1,445; 1,182 Å) [7]. При  $600^{\circ}\text{C}$  заметного изменения фазового состава смеси также не происходит. Однако дифракционные максимумы, принадлежащие NaCl, снижаются, что можно объяснить увеличением количества дефектов в кристаллической решетке хлористого натрия с повышением температуры. Характер дифрактограммы при 500 и  $600^{\circ}\text{C}$  свидетельствует о рентгеноаморфной природе СГМg при этих температурах. Подъем температуры до  $700^{\circ}\text{C}$  приводит к появлению энстатита ( $\text{MgSiO}_3$ ).

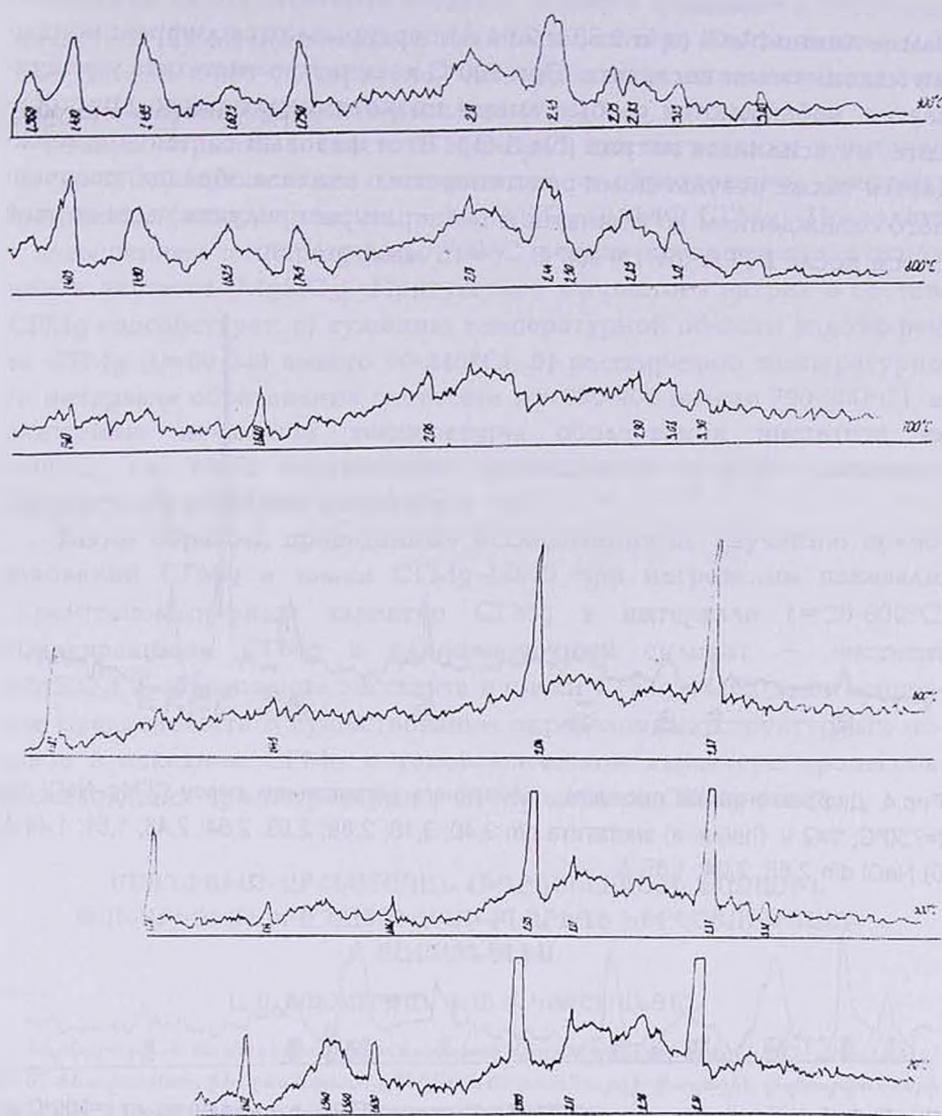


Рис.3. Термодифрактограммы смеси СГМg-NaCl при 20, 500, 600, 700, 800 и 900°С.

При этом линии как NaCl ( $d/n$  2,90; 2,06; 1,68 Å), так и энстатита ( $d/n$  3,30; 3,08; 2,90 Å) имеют меньшую интенсивность. Эта дифрактограмма больше подходит к дифрактограммам смесей, содержащих вещества с меньшей степенью кристалличности. При 800°С, кроме линий NaCl со слабой интенсивностью, появляются отчетливые линии новых фаз: энстатита ( $d/n$  3,80; 2,50; 2,44; 2,18; 1,49 Å) и низкотемпературного кристобалита ( $d/n$  3,12; 2,85; 1,625 Å). Образование этих фаз подтверждается результатами рентгеновского анализа образцов, полученных закалкой продуктов спекания этой смеси

при 750°C в течение 2 ч (рис.4). Следует отметить, что на дифрактограмме линии NaCl ( $d/n$  2,88 и 2,04 Å) перекрываются дифракционными максимумами энстатита. При 900°C количество энстатита увеличивается, наблюдаются слабые линии низкотемпературного кристобалита, метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Этот фазовый состав подтверждается также результатами рентгеновского анализа образца, полученного охлаждением до комнатной температуры продукта нагрева этой смеси после ВТРА (от  $t=900^\circ\text{C}$ ,  $t=15$  мин) (рис.5).

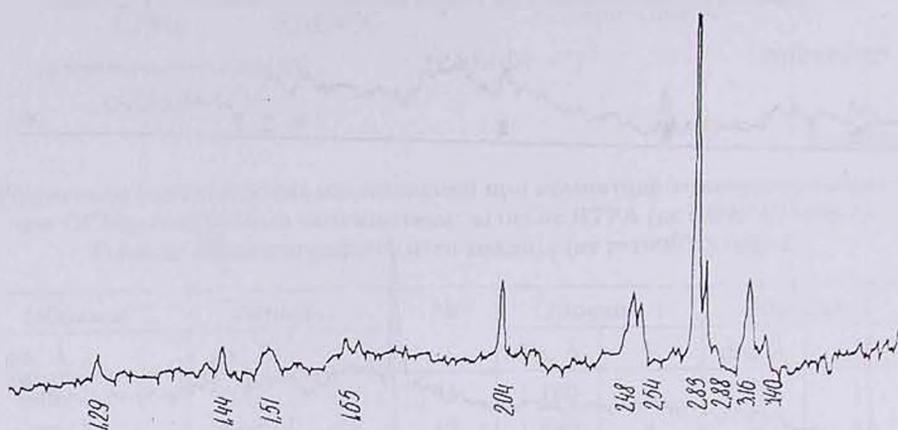


Рис.4. Дифрактограмма продукта, полученного нагреванием смеси СГМg-NaCl при  $t=750^\circ\text{C}$ ,  $\tau=2$  ч. Линии: а) энстатита  $d/n$  3,40; 3,16; 2,88; 2,83; 2,54; 2,48; 1,51; 1,44 Å; б) NaCl  $d/n$  2,88; 2,04; 1,65 Å.



Рис.5. Дифрактограмма смеси СГМg-NaCl после ВТРА, охлажденной от  $t=900^\circ\text{C}$  до комнатной температуры.

Из дериватограммы смеси — СГМg-NaCl (рис.1-4) видно, что присутствие NaCl приводит к изменению формы эндозффекта СГМg и значительно снижает высоту экзоэффекта. Эндозффект в интервале 60-240°C с  $t_{\text{с}} \approx 100^\circ\text{C}$  свидетельствует о выделении сорбционной воды из смеси — СГМg-NaCl. До 800°C наблюдаются потери массы этой смеси, что, вероятно, связано с выделением из СГМg связанной воды и гидроксильных групп (ОН). Экзоэффект наблюдается при 690-780°C с нечетким максимумом при  $t_{\text{с}} \approx 750^\circ\text{C}$ . Потери массы смеси в этом интервале температур незначительны. Слабый эндозффект с пиком  $t_{\text{с}} \approx 780^\circ\text{C}$  соответствует, по-видимому, плавлению

нию NaCl [8]. Незначительное количество потери массы смеси (~0,37 масс.%) при  $t \geq 800^\circ\text{C}$ , вероятно, связано с выделением хлорида натрия из локальных участков расплава [9].

Таким образом, в смеси СГМg–NaCl при нагревании в интервале  $60-700^\circ\text{C}$  происходит дегидратация с образованием рентгеноаморфного силиката магния –  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (ПАМФ СГМg). Последний с повышением температуры до  $700^\circ\text{C}$  и выше превращается в основном в энстатит ( $\text{MgSiO}_3$ ). Присутствие хлористого натрия в составе СГМg способствует: а) сужению температурной области эндозфекта СГМg ( $t=60-240$  вместо  $60-340^\circ\text{C}$ ); б) расширению температурного интервала образования энстатита ( $t=690-900$  вместо  $790-900^\circ\text{C}$ ); в) снижению начальной температуры образования энстатита на  $\sim 100^\circ\text{C}$ , т.е. NaCl способствует уменьшению энергии активации процесса образования энстатита и т.п.

Таким образом, проведенные исследования по изучению преобразований СГМg и смеси СГМg–NaCl при нагревании показали: а) рентгеноаморфный характер СГМg в интервале  $t=20-800^\circ\text{C}$ ; б) превращение СГМg в одноцепочечный силикат – энстатит ( $\text{MgSiO}_3$ ) и образование энстатита в смеси СГМg–NaCl дают основание предположить о существовании определенных структурных мотивов в исходном СГМg и топоксическом характере процессов, происходящих при нагревании в СГМg и смеси СГМg–NaCl.

## ՍԱԳՆԻՈՒՄԻ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՀԻԳՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ ՏԱՔԱՑՆԵԼԻՍ

Լ. Ա. ԽԱԶՍՐՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱՍԱՆՅԱՆ

Ներկայացված են մագնիտով արհեստական հիդրոսիլիկատի ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\text{Mg}-\text{Ա.Հ.Ս}$ ) ձևափոխման, ինչպես նաև  $\text{Mg}-\text{Ա.Հ.Ս}-\text{NaCl}$  խառնուրդի ֆազային փոխարկումների ընթացքը վերանշարման արդիտիքներում  $20-1000^\circ\text{C}$  շերմաստիճանային տիրույթում: Հետազոտությունները իրականացվել են քիմիական, բյուրեղաօպտիկական, դիֆերենցիալ-թերմիկ, ռենտգենյան, ինչպես նաև բարձրշերմաստիճանային ռենտգենյան անալիզի մեթոդներով: Նատրիումի քլորիդի ( $\text{NaCl}$ ) պարունակությունը խառնուրդում կազմել է  $\sim 10-15$  դանգ. %:

Ապացուցված է, որ՝ ա.  $\text{Mg}-\text{Ա.Հ.Ս}$ -ը  $20-800^\circ\text{C}$  միջակայքում ռենտգենամորֆ է, իսկ  $\geq 800^\circ\text{C}$  ձևափոխվում է էնստատիտի ( $\text{MgSiO}_3$ ). բ. Նատրիումի քլորիդի ներկայությունը խառնուրդում նպաստում է՝  $\text{Mg}-\text{Ա.Հ.Ս}$ -ի էնտեֆեկտի  $t=60-340^\circ\text{C}$  շերմաստիճանային տիրույթի նեղացմանը ( $t=60-240^\circ\text{C}$ ), էնստատիտի գոյացման շերմաստիճանային տիրույթի ընդլայնմանը ( $\geq 700-1000^\circ\text{C}$ ). էնստատիտի գոյացման սկզբնական շերմաստիճանի իջեցմանը  $\sim 100^\circ\text{C}$ -ով. գ.  $\text{Mg}-\text{Ա.Հ.Ս}$ -ի փոխարկումը մեկշղթայավոր սիլիկատի՝ էնստատիտի ( $\text{MgSiO}_3$ ), ինչպես նաև էնստատիտի գոյացումը  $\text{Mg}-\text{Ա.Հ.Ս}-\text{NaCl}$  խառնուրդում տալիս են հիմք ենթադրելու սկզբնական  $\text{Mg}-\text{Ա.Հ.Ս}$ -ում որոշակի կառուցվածքային բաղադրիչ տարրերի գոյություն և  $\text{Mg}-\text{Ա.Հ.Ս}$ -ի և  $\text{Mg}-\text{Ա.Հ.Ս}-\text{NaCl}$  խառնուրդում տաքացման ժամանակ ընթացող պրոցեսների տուպոտակսիք բնույթի մասին:

# PHASES TRANSFORMATION OF SYNTHETIC MAGNESIUM HYDROSILICATE HEATED IN THE PRESENCE OF SODIUM CHLORIDE

L. A. KHACHATRYAN and S. S. KARAKHANYAN

The results of investigations of transformation of synthetic magnesium hydrosilicate (SMgHs)- $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$  and phase changes in the product of treatment of the mixture SMgHs-NaCl within temperature range 20-1000°C have been presented. Sodium chloride (NaCl) content consists 20-25 mass. per cent of the initial mixture. The investigation were performed by methods of thermogravimetric, microscopic study, X-ray diffraction at high (HX-ray An) and room temperatures as well as chemical analyses.

It has been found out, that: a. SMgHs in temperature range 20-800°C is roentgen-amorphous and at  $t \geq 800^\circ C$  it is transformed into the enstatite, b. introduction of NaCl in SMgHs causes the reducing of endoeffect temperature interval ( $t=60-240^\circ C$ ), the enlargement of enstatite formation temperature interval ( $t \geq 700-1000^\circ C$ ) and the decrease of the initial temperature of enstatite formation approximately be  $100^\circ C$ , c. transformation of SMgHs to the monochain silicate-enstatite ( $MgSiO_3$ ) as well as formation of the enstatite in SMgHs-NaCl mixture allow us to suppose the existence of definite structural motives in initial synthetic magnesium hydrosilicate.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Синтетические амфиболовые асбесты. АН СССР. Л., Наука, ЛО, 1975, 250 с.
- [2] Хачатрян Л.А. Автореф. дисс. "Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении" канд. техн. наук, Л., ИХС АН СССР, 1969, 25 с.
- [3] Хачатрян Л.А. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.3.
- [4] Саямян Э.А., Егиазарян Дж.И., Каралетян Т.И., Багдасарян С.Г., Мирзоян Г.Г. // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №11, с.991.
- [5] Horowitz N.N., Metzger G. // Anal. Chem., 1963, v.35, p.1464.
- [6] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М. Госгеолтехиздат, т.1, 1957.
- [7] Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Гос. изд. техн.-теор. л-ры, 1952, М.
- [8] Кувакин М.А. // Журнал неорг. химии. 1971, т.16, вып.12, с.3290.
- [9] Спирин К.И., Состак З.И., Меров М.А. // Журнал общей химии. 1952, т.22, с.758.