

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

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

УДК 546/547.04:284.46.54-114:162:66.040.222

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО
ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Л. А. ХАЧАТРЯН и С. С. КАРАХАНЫ

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

Поступило 2 VII 1998

Методами дифференциально-термогравиметрического, рентгенграфического (при высокой и комнатной температурах), кристаллооптического анализов исследованы фазовые изменения в продуктах твердофазового взаимодействия в интервале 20-1000°C в смесях, состоящих из синтетического гидросиликата магния (СГМg) состава $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ и фторсодержащих соединений – кремнефтористого или фтористого натрия. Содержание Na_2SiF_6 или NaF в смесях составляло ~20-25 масс. %.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

При синтезе волокнистых фторсиликатов из синтетического гидросиликата магния — $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ (СГМg), количество и химическая природа фторсодержащего соединения (Na_2SiF_6 или NaF) в составе исходных смесей влияет как на степень превращения СГМg в волокнистые фторсиликаты, так и на химическую природу и морфологию этих фторсиликатов (Mg-фторрихтерит или Na-Mg-трехцепочечный фторсиликат (ТЦС)) [1]. Для объяснения причин, вызывающих указанные изменения, в данном сообщении приводятся результаты исследований по изучению фазовых изменений в продуктах твердофазового взаимодействия смесей СГМg- Na_2SiF_6 и СГМg- NaF в области 20-1000°C. Эта работа является частью исследований по установлению механизма образования волокнистых фторсиликатов из СГМg с помощью твердофазовых реакций.

Методика эксперимента

Исследованию были подвергнуты смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$, СГМg-NaF , в которых содержание Na_2SiF_6 и NaF составляло ~20-25 масс.%. Кремнефтористый и фтористый натрий применялись в виде химических реактивов марки "х.ч."

СГМg получен по методике [2]. Оксидный состав СГМg , рассчитанный на основании его химического состава (масс.%): SiO_2 44,03; MgO 27,78; R_2O_3 0,8; H_2O^+ 14,80; H_2O^- 12,41; Σ 99,82, близок к стехиометрическому ($\text{MgO-SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Некоторые подробности о СГМg и его поведении при нагревании приведены в [1].

Химические взаимодействия в вышеуказанных смесях при нагревании исследовали методами дериватографического, рентгенографического (при высокой и комнатной температурах) и кристаллооптического анализов. Дифрактограммы смесей $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$, СГМg-NaF были сняты на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-2" с высокотемпературной приставкой ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni -фильтр), что позволило непрерывно следить за ходом химического взаимодействия и определять фазы, характерные для этих температур. Для лучшей интерпретации данных, полученных при изучении смесей $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$, СГМg-NaF , на рис.1 приводится и дериватограмма СГМg .

Из дериватограмм (рис.1) видно, что характер физико-химических превращений в указанных смесях отличается особенно в области 500-1000°C. В связи с этим дифрактограммы смесей снимались при температурах 20, 500, 600, 700, 800, 900°C. Дифрактограммы при 500°C снимались после экспозиции 30 мин, а при 600, 700, 800, 900°C — после экспозиции 15 мин.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие в смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$. Рассмотрение дифрактограмм продуктов нагрева смеси синтетического гидросиликата магния с кремнефтористым натрием ($\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$) (рис.2) показало, что уже при температуре 500°C в значительной степени происходит изменение фазового состава смеси. При этой температуре появляются линии Na-Mg -трехцепочечного фторсиликата (TLIC) с d/n 3,55; 3,15; 2,12; 1,528; 1,510 Å, описанного в [3], а также сильные линии фтористого натрия (NaF) (d/n 2,35; 1,668; 1,360 Å) [4], образовавшегося в результате частичного разложения Na_2SiF_6 [5,6], и слабые линии кремнефтористого натрия (Na_2SiF_6) (d/n 4,22; 3,32; 3,06; 2,54; 2,02; 1,797; 1,480 Å) [4]. Возможно также и образование метасиликата натрия [5]. При 600°C наблюдаются в основном линии

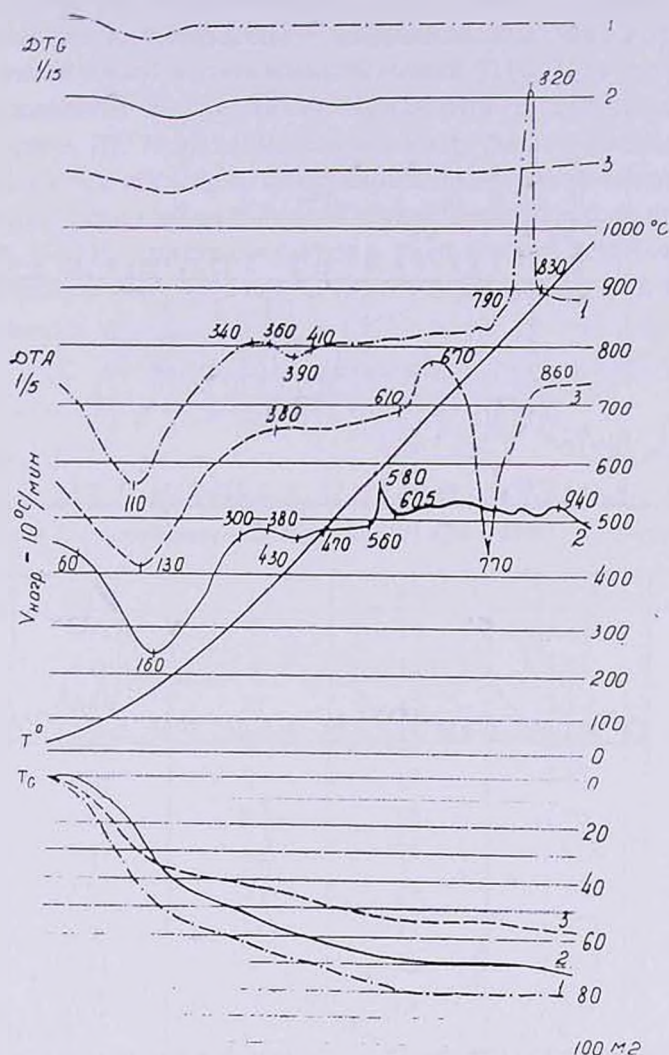


Рис. 1. Дериватограммы: синтетического гидросиликата магния (СГМг) – 1 и смесей: СГМг- Na_2SiF_6 – 2; СГМг- NaF – 3.

NaF и слабые линии ТЦС (d/n 2,52 и 1,52 Å). Однако интенсивность линий ТЦС больше, чем при 500°C. Судя по интенсивности линий фаз на дифрактограмме, при 600°C общая картина больше всего подходит к дифрактограммам веществ с меньшей степенью кристалличности, не считая линий NaF . Об этом свидетельствуют также и диффузионные горбы на дифрактограмме. При подъеме температуры до 700°C, кроме слабых линий NaF (d/n 2,28; 1,63 и 1,352 Å) и ТЦС (d/n 3,50; 2,17; 2,04; 1,99; 1,67; 1,58; 1,501; 1,407 Å), появляются линии тридимита (d/n 4,00; 3,80; 3,23; 2,88 Å), энстатита (d/n 2,96;

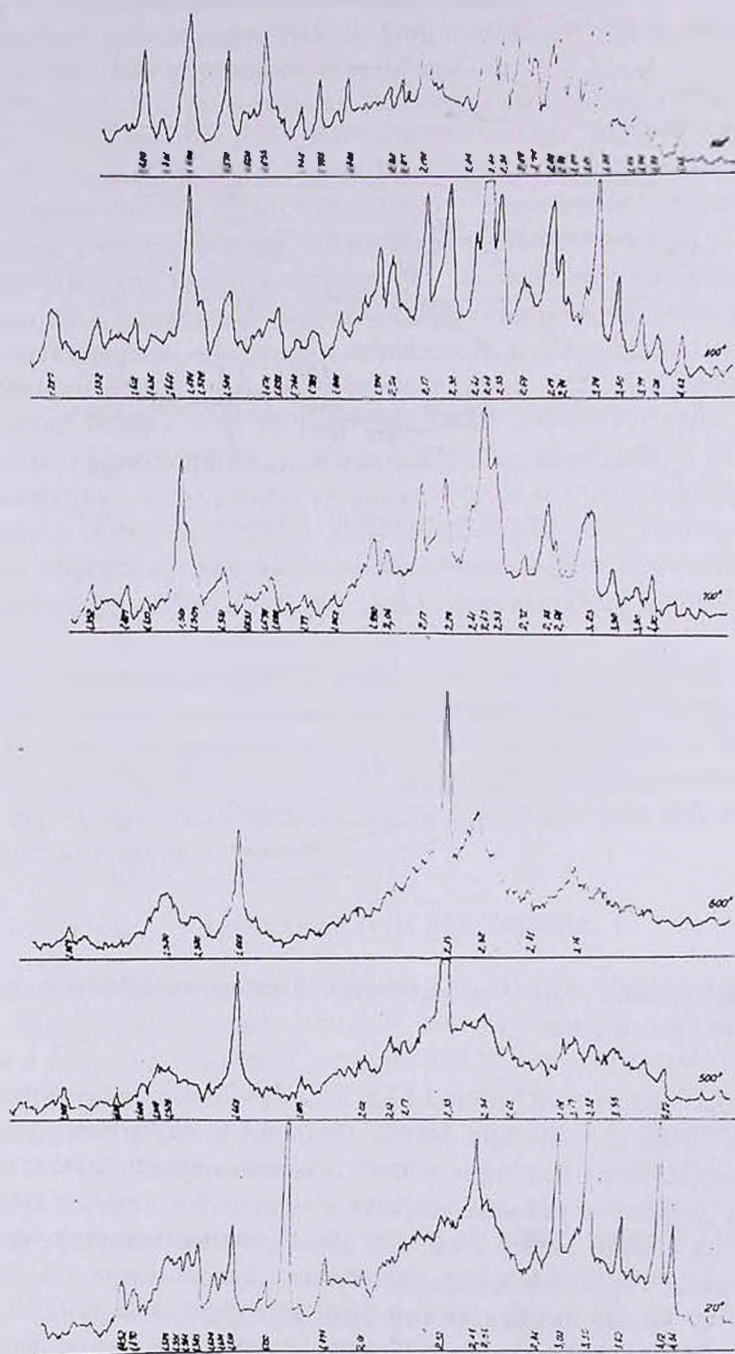


Рис.2. Термодифрактограммы смеси $\text{SGMg}-\text{Na}_2\text{SiF}_6$ при 20, 500, 600, 700, 800, 900°C.

2,72; 2,47; 1,690 Å) и фтористого магния (MgF_2). Нагрев смеси до 800°C приводит к уменьшению интенсивности линий фтористого натрия и увеличению интенсивности линий ТЦС. При этой температуре наблюдаются также линии тридимита и амфибола — Mg -фторрихтерита [7]. Кристаллооптические и рентгеновские исследования закаленных образцов, полученных после спекания этой смеси, подтверждают образование: а) всех вышеуказанных фаз при 800°C в течение 10 ч. ТЦС кристаллизуется в виде тонких волокон и волокнистых агрегатов с $n_m = 1,540 \pm 0,003$, а фторамфибол — в виде игл и разволокненных агрегатов с $n_m = 1,579 \pm 0,003$; б) при 850°C в течение 2 ч — ТЦС, фторамфибола, фторидов, в том числе и нейборита (NaMgF_3) (d/n 2,71; 2,31; 2,23; 1,918; 1,553 Å) (табл.).

Таблица

Результаты рентгеновских исследований образца, полученного закалкой продукта спеканой смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$ при $t=850^\circ\text{C}$ в течение 2 ч

№№	$d/n, \text{\AA}$	I	№№	$d/n, \text{\AA}$	I
1	9,718	5	13	2,40	1
2	4,48	4	14	2,31	2
3	4,04	10	15	2,23	1
4	3,82	2	16	2,17	1,5
5	3,31	2	17	2,13	1
6	3,21	2,5	18	2,05	1,5
7	2,97	1,5	19	1,918	4
8	2,92	2	20	1,573	1,5
9	2,84	1	21	1,553	1,5
10	2,71	3	22	1,505	1
11	2,57	1,5	23	1,472	2
12	2,48	4			

На дифрактограмме при 900°C выявляются в основном линии ТЦС, фторамфибола, нейборита (d/n 2,71; 1,57 Å), тридимита. Линии фторамфибола более интенсивные, чем линии ТЦС. Образование этих фаз подтверждается также результатами рентгеновского анализа образца, полученного охлаждением до комнатной температуры после ВТРА (от $t=900^\circ\text{C}$, $\tau=15$ мин) этой смеси (рис.3).

На дериватограмме смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$ (рис.1-2) наблюдаются: а) эндозффект в области температур 60-300°C (с максимумом при $t_s \approx 160^\circ\text{C}$), что свидетельствует о выделении сорбционной воды; потери массы смеси в этом интервале температур составляют ~14 масс.%; б) слабый эндозффект в интервале 380-470°C (с $t_s \approx 430^\circ\text{C}$), обусловленный, вероятно, частичным разложением кремнефтористого натрия (Na_2SiF_6) [5,6] и потерей связанной воды из

СГМg; потери массы исследуемой смеси наблюдаются до 600°C; в) слабый экзотермический эффект в интервале 560-605°C с $t_s \approx 580^\circ\text{C}$; г) выше 820°C — сменяющиеся слабые экзо- и эндотермические эффекты. Наблюдающиеся после 940°C потери массы смеси в размере ~0,7%, по-видимому, обусловлены выделением фтора (F^-) из локальных участков расплава, образовавшегося в результате плавления как эвтектических составов фторидов, так и остаточного фтористого натрия (NaF) [8,9].

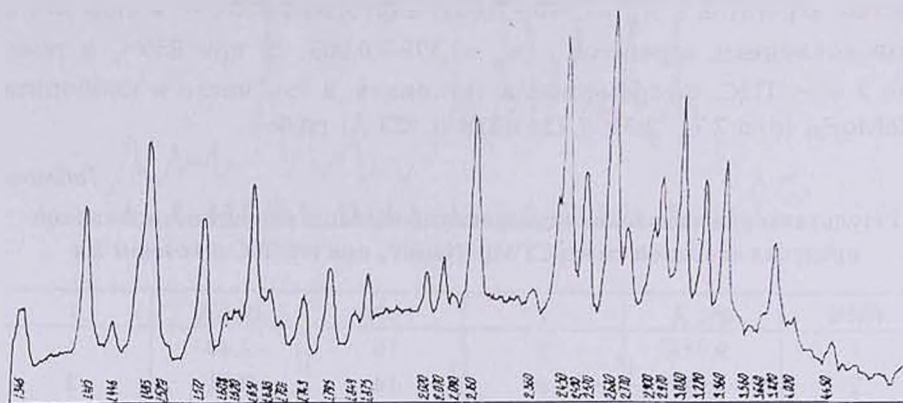


Рис.3. Дифрактограмма смеси СГМg- Na_2SiF_6 после ВТРА, охлажденной от $t=900^\circ\text{C}$ до комнатной температуры.

Таким образом, взаимодействия в смеси СГМg- Na_2SiF_6 при нагревании можно представить в следующей последовательности: а) при 60-600°C происходит дегидратация СГМg; б) в интервале 380-600°C параллельно с дегидратацией СГМg идет разложение кремнефтористого натрия; в) при 500-900°C в результате взаимодействия частично дегидратированного СГМg- $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, дегидратированного СГМg- $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (рентгеноаморфного) и продукта превращения СГМg — энстатита (MgSiO_3) с фторидами образуется ТЦС. Основу структуры этого Na-Mg-трехцепочечного силиката с теоретической формулой $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}\text{F}_2$ составляют ленты из трех пироксеновых цепочек, состав которых выражается формулой $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$. Параллельные оси С ленты соединяются друг с другом посредством атомов Na и Mg. Этот трехрядный силикат проявляется ярко выраженные обменные свойства, которые могут быть использованы в практических целях; г) при 800°C параллельно с образованием ТЦС, в результате взаимодействия рентгеноаморфного силиката магния — $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, энстатита — MgSiO_3 и, возможно, образовавшегося ТЦС с фторидами и другими промежуточными соединениями, получается фторамфибол состава Mg-фторрихтерита ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$). Следует отметить, что при 500-900°C в этой смеси

не исключается также образование частиц с попеременно двойными и тройными цепочками [10], обусловленное локальными вариациями составов реакционной среды.

Взаимодействие смеси СГМg-NaF. На дериватограмме смеси СГМg-NaF (рис.1-3) наблюдаются: а) эндоэффект в диапазоне температур 60-380°C с максимумом при 130°C, что обусловлено выделением сорбционной воды. Потери массы смеси наблюдаются при нагревании до 600°C; б) экзоэффект в области 610-710°C с $t_p \approx 670^\circ\text{C}$, потери массы смеси при этом незначительные (рис.1-3 — T_G); в) эндоэффект с максимумом $t_p \approx 770^\circ\text{C}$. Незначительное количество потери массы смеси после 860°C, по-видимому, связано с испарением из локальных участков фторсодержащих расплавов в виде соединений NaF; Na₂F₂; Na₃F₃; HF [11,12].

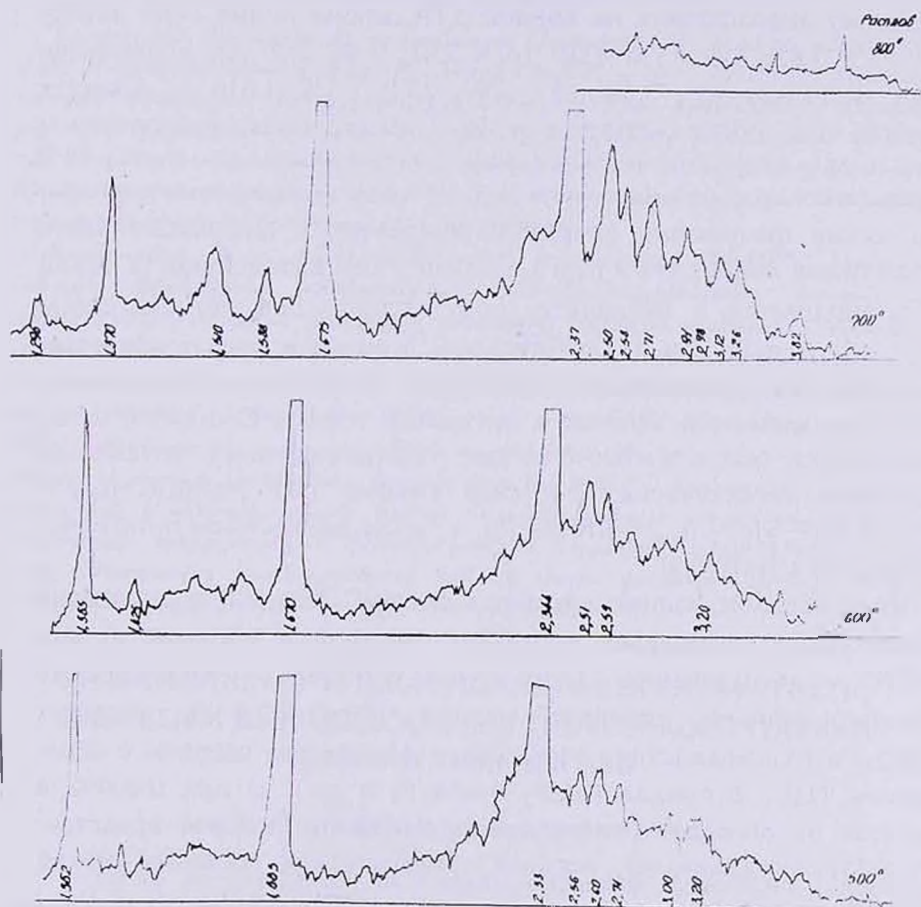


Рис.4. Термодифрактограммы смеси СГМg-NaF при 20, 500, 600, 700, 800°C.

Результаты высокотемпературного рентгеновского (ВТРА) анализа подтверждают характер физико-химических взаимодействий, протекающих в этой смеси при нагревании. Из рис.4 видно, что при 500°C не происходит заметного изменения фазового состава смеси. На дифрактограмме зарегистрированы линии фтористого натрия (NaF — d/n 2,34; 1,67; 1,362 Å). Начиная с температуры 600°C появляются и линии нейборита (NaMgF_3), которые частично перекрываются дифракционными максимумами фтористого натрия. Результаты рентгеновского и кристаллооптического анализов закаленных образцов полученных продуктов спекания смеси при 650°C в течение 2 ч свидетельствуют об образовании нейборита (NaMgF_3), фторида магния (MgF_2), ТЦС (d/n 9,71; 3,31; 2,89; 2,57; 2,509 Å), а также о присутствии фторида натрия.

При нагревании смеси до температуры 700°C, отвечающей максимуму эндозффекта на кривой ДТА, кроме линий NaF , нейборита (d/n 3,82; 1,92 Å) и ТЦС (d/n 2,91; 2,58; 2,50 Å), появляются линии энстатита (d/n 3,26; 3,13; 2,98; 2,71; 1,588; 1,510 Å). Следует отметить, что линии энстатита и ТЦС имеют меньшую интенсивность, чем линии фторидов (NaMgF_3 , NaF , MgF_2). Однако линии энстатита более отчетливы, чем ТЦС. По мере повышения температуры линии фтористого натрия перекрываются дифракционными максимумами нейборита и MgF_2 , в связи с чем интенсивность линий NaF уменьшается в незначительной степени. Все это свидетельствует об уменьшении количества NaF в смеси в пользу образования нейборита, других фторидов и ТЦС.

Эндотермический эффект в интервале 750-850°C с $t_{\text{с}} \approx 770^\circ\text{C}$, по данным ВТРА (рис.4, $t = 800^\circ\text{C}$ и рис.1-3), по-видимому, обусловлен плавлением эвтектических составов смесей: $\text{NaF}-\text{NaMgF}_3$ ($t_{\text{эвт.}} = 830^\circ\text{C}$) и $\text{NaF}-\text{MgF}_2$ ($t_{\text{эвт.}} = 816^\circ\text{C}$) [8], а также плавлением остаточного количества NaF [8,9].

Таким образом, взаимодействие в смеси $\text{СГМg}-\text{NaF}$ в различных температурных интервалах протекает следующим образом: а) при 60-600°C — дегидратация СГМg ; б) при 650-750°C — превращение рентгеноаморфного силиката магния ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) в энстатит (MgSiO_3) и взаимодействие $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ с фтористым натрием с образованием ТЦС, фторидов (MgF_2 , NaMgF_3 и др.); в) при $t \geq 800^\circ\text{C}$ в продуктах преобладает рентгеноаморфная фаза, которая представляет собой, по-видимому, расплав эвтектических составов смесей фторидов.

В итоге, проведенные исследования по изучению взаимодействия СГМg ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с Na_2SiF_6 , NaF , с целью получения волокнистого фторамфибола состава Mg -фторрихтерита ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$) показали, что характер твердофазовых взаимо-

действий в смесях $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$ и СГМg-NaF в интервале $t=500-1000^\circ\text{C}$ в зависимости от природы фторсодержащего соединения (Na_2SiF_6 или NaF) резко различаются. Образование одноцепочечного силиката — энстатита и трехцепочечного силиката (ТЦС) в смеси СГМg-NaF и ассоциация энстатита с ТЦС и с двухцепочечным силикатом — фторамфиболом в смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$ дают основание предполагать о существовании определенных структурных мотивов в исходном СГМg , т.е. вероятность субмикроструктурной структуры синтетического гидросиликата магния.

ՏԱՔԱՅՆԵԼԻՍ ՄԱԳՆԻՈՒՄԻ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՀԻԳՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻ ԵՎ ՖՏՈՐԱՊԻՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Լ.Ա.ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս.Ս.ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Շարադրված են մագնիոմի արհեստական հիդրոսիլիկատի՝ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mg-ԱՀՄ) և ֆտորպարունակող միացությունների (Na_2SiF_6 և NaF) $20-1000^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում փոխազդեցության հետազոտության արդյունքները: Ֆտորպարունակող միացությունների պարունակությունը ելանյութերի խառնուրդում կազմել է $\sim 20-25$ զանգ. %: Հետազոտությունները իրականացվել են քիմիական, դիֆերենցիալ-թերմիկ (դերիվատոգրաֆի օդնությանը), բյուրեղօպտիկական, բարձր և սենյակային ջերմաստիճաններում ռենտգենյան անալիզի մեթոդներով:

Ապացուցված է, որ՝ ա. $\text{Mg-ԱՀՄ-Na}_2\text{SiF}_6$ խառնուրդում $500-800^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում առաջանում են՝ Na-Mg -երեքշղթայավոր ֆտորսիլիկատ $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}\text{F}_2$ տեսական բանաձևով, էնստատիտ (MgSiO_3), ֆտորիդներ, տրիդիմիտ, իսկ $t=800-900^\circ\text{C}$ ՝ երեքշղթայական ֆտորսիլիկատի ասոցիացիան Mg-ֆտորիդներ ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_3$) բաղադրությամբ երկշղթայավոր ֆտորամֆիբոլի հետ, տրիդիմիտ, նեյբոլիտ (NaMgF_3) և ֆտորիդներ (MgF_2 , NaF). բ. Mg-ԱՀՄ-NaF խառնուրդում $t=700-800^\circ\text{C}$ պինդֆազային փոխազդեցության արգիսիքներն են՝ երեքշղթայական ֆտորսիլիկատը, նեյբոլիտը, էնստատիտը, ֆտորիդները, իսկ $t=800^\circ\text{C}$ մշակման արգիսիքներում գերակշռում է ռենտգենաամորֆ ֆազան հալույթի տեղային տեղամասի տեսքով. գ. էնստատիտի, երեքշղթայական ֆտորսիլիկատի և թեքավոր ֆտորամֆիբոլի առաջացումը հետազոտվող խառնուրդներում հիմք է տալիս փաստելու որոշակի կառուցվածքային տարրերի փայլությունը սկզբնական Mg-ԱՀՄ -ում:

INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN THE SYNTHETIC MAGNESIUM HYDROSILICATE AND THE FLUOROCONTAINING COMPOUNDS ON HEATING

L. A. KHACHATRYAN and S. S. KARAKHANYAN

The results of investigation of synthetic magnesium hydrosilicate (SMgHs)— $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ interaction with fluorocontaining compounds (Na_2SiF_6 , NaF) in $20-1000^\circ\text{C}$ temperature range performed by methods of thermogravimetric, microscopic study, X-ray diffraction at high (HX-ray An) and room temperatures as well as chemical analyses have been presented. The content of fluorocontaining compounds was 20-25 mass. per cent of initial mixture.

It has been revealed, that: a. in $\text{SMgHs}-\text{Na}_2\text{SiF}_6$ mixture NaMg -thereechains silicate (ThChS) with theoretical formula $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{10}\text{F}_2$, enstatite, fluorides, tridimite are formed at $t=500-800^\circ\text{C}$ as well as the association of ThChS with fluoroamphibole ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$), tridimite, neborite (NaMgF_3) and fluorides (MgF_2 , NaF and others) at $t=800-1000^\circ\text{C}$, b. ThChS , neborite, enstatite, fluorides are the products of interaction in the mixture $\text{SMgHs}-\text{NaF}$ at $t=700-800^\circ\text{C}$ as well as roentgen-amorphous phase in the form of local district of the melt predominates in products of treatment at $t\geq 800^\circ\text{C}$.

Thus, the formation of ThChS and fluoroamphibole with double chains in the studied mixtures allows us to suppose the existence of specific structural motives in the initial synthetic magnesium hydrosilicate.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.3.
- [2] *Саямян Э.А., Егиазарян Дж.П., Карапетян Т.И., Багдасарян С.Г., Мирзоян Г.Г.* // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №11, с.991.
- [3] *Дриц В.А., Гончаров Ю.И., Александров В.Н., Хаджи И.П., Дмитрик А.А.* // Кристаллография, 1974, т.19, с.1186.
- [4] *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Гос. изд. техн.-теор. л-ры, 1952, Л.
- [5] *Хачатрян Л.А.* Автореф. дисс. "Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении", канд. тех. наук, Л., ИХС АН СССР, 1969.
- [6] *Чернов Р.В., Делимарский Ю.К., Кавзун И.Г.* // Укр. хим. ж., 1971, т.37, №10, с.984.
- [7] *Федосеев А.Д., Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А.* Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты. М.-Л., 1966, с.129.
- [8] *Кувакин М.А.* // Журнал неорг. химии, 1971, т.16, вып.12, с.3290.
- [9] *Рысс И.Г.* Химия фтора и его соединений. М., Гос. науч.-тех.изд., с.703.
- [10] *Veblen David R., Busceck Peter R., Burnhan Charles W.* // Science, 1977, v.198, №4315, p.359.
- [11] *Харитонов В.П., Демидов В.В., Мошева И.Ю., Тесленко В.В., Раков Э.Г.* // Журнал неорг. химии, 1982, т.27, вып.10, с.2687.
- [12] *Сидоров Л.Н., Белоусов В.И., Акишин П.А.* // Журнал физ. химии, 1969, т.43, вып.1, с.80.