

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.07:553.676:546.284.46.54-114

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО БЕСЩЕЛОЧНОГО ФТОРСИЛИКАТА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО
СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Л. А. ХАЧАТРЯН и Н. Б. ЕРИЦЯН

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

Поступило 15 IX 2004

Изложены результаты экспериментальных исследований по совершенствованию метода и оптимизации физико-химических параметров процесса твердофазного синтеза волокнистого бесщелочного фторсиликата (фторамфибола) Mg-фторкупферита из синтетического силикатного сырья – дигидрата силиката магния ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Для этого исследована реакционная смесь $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - MgF_2 - NaCl в концентрационной области составов, отвечающих Mg-фторкупфериту – $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ при 60–1000°C.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 19.

Волокнистые фторсиликаты ленточно-цепочечной структуры, в частности, асбестоподобные фторамфиболы, не содержащие в своем составе щелочных элементов, благодаря наличию ценных физико-технических и химических свойств представляют интерес для ряда отраслей современной техники и промышленности (авиационная, электротехническая, ракетно-, судно-, машиностроение, радиотехника, электроника и др.) [1-4]. Альтернативным видом сырья для получения этих фторсиликатов могут служить синтетические силикаты, например, синтетический дигидрат силиката магния (ДГСМ)- $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

С целью получения волокнистых бесщелочных фторсиликатов, в частности, фторамфибола – Mg-фторкупферита ($\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$), из ДГСМ в качестве модельной была выбрана система ДГСМ- MgF_2 - NaCl .

Mg-фторкупферит получают с помощью твердофазных реакций при 1000-1100°C с выдержкой в течение 48 ч при использовании исходных смесей из чистых реактивов (MgO, MgF₂, SiO₂ и NaCl), отвечающих по составу стехиометрической формуле фторамфибола Mg₇Si₈O₂₂F₂ с некоторым избытком фтора [5].

В настоящем сообщении рассмотрены результаты исследований по совершенствованию метода и установлению оптимальных условий получения Mg-фторкупферита с помощью твердофазных реакций в вышеуказанной системе. Эта работа является частью исследований по твердофазному синтезу волокнистых фторсиликатов в пирогенных условиях.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали ДГСМ и реактивы MgF₂ и NaCl квалификации “х.ч.” ДГСМ был получен нами. Оксидный состав, рассчитанный на основании его химического анализа (масс.%): 44,03 SiO₂, 27,78 MgO, 0,8 R₂O₃, 14,80 H₂O⁺, 12,41 H₂O⁻ (Σ 99,82), близок к стехиометрическому (MgO-SiO₂·2H₂O). Результаты анализов кристаллооптического, термического (дериватограф “ОД-103” (рис. 1, кр. 1), рентгенографического при комнатной и высокой температурах (дифрактометр “ДРОН-2” с высокотемпературной приставкой, Сик(-излучение, Ni-фильтр; рис. 2) показали: а) присутствие в составе ДГСМ гигроскопической (H₂O⁻) и структурной (H₂O⁺) воды; б) рентгеноаморфный характер ДГСМ(РАМФСМ) в интервале 20-800°C (рис. 2); в) преобразование ДГСМ в энстатит в интервале 790–850°C с максимумом T_s ~ 820°C (рис. 1, кр. 1, рис. 2; T=900°C). Подробности о ДГСМ и его поведении при нагревании приведены в работе [7].

Фазовые составы продуктов обработки (синтезируемых образцов) и полученный волокнистый бесщелочной фторсиликат – Mg-фторкупферит, исследованы методами кристаллооптического, рентгенографического, термического и химического анализов.

Состав реакционной смеси рассчитывали исходя из формулы магниевого фторкупферита с некоторым избытком фтора. Была изучена реакционная смесь состава ДГСМ-MgF₂-NaCl. NaCl в состав смеси вводили в качестве плавня (8-15 масс.%).

Синтез фторсиликата осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления. Методика и аппаратура, применяемые для обработки ДГСМ с целью получения волокнистых фторсиликатов в пирогенных условиях, описаны в работе [8].

Результаты и их обсуждение

Синтез волокнистого бесщелочного фторсиликата осуществляли путем нагревания исходной смеси в интервале 700-1000°C в течение 1-36 ч.

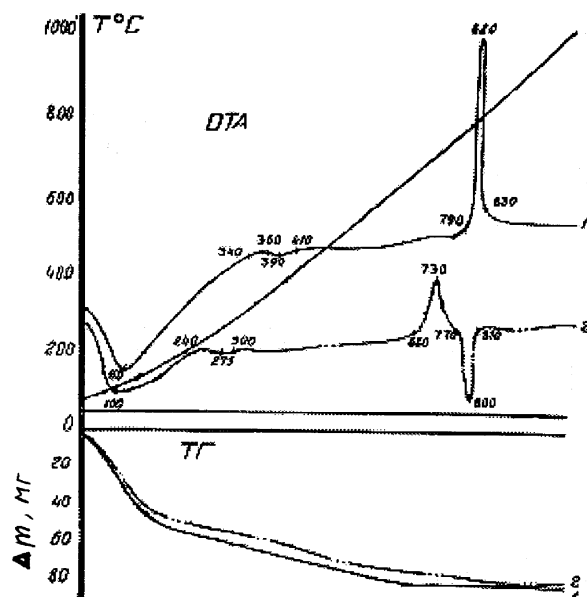


Рис. 1. Дериватограмма дигидрата силиката магния (ДГСМ)(1) и смеси ДГСМ-MgF₂-NaCl (2). Скорость нагревания 10 град/мин¹.

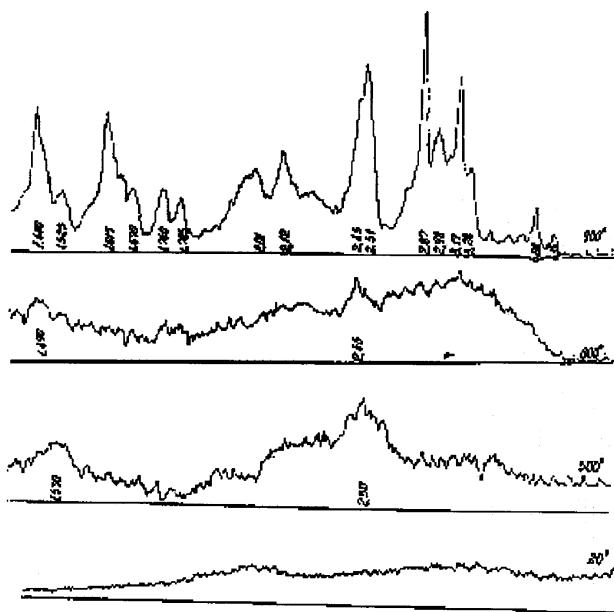


Рис. 2. Термодифрактограммы ДГСМ. По оси абсцисс – d / п. Температура (°C), время (мин): 1 – 20; 2 – 500, 30; 3– 800, 15; 4 – 900, 15. При 900°C: линии энстатита, d/п 4,40, 3,17, 2,87, 2,51, 2,45, 2,12, 1,785, 1,670, 1,615, 1,525, 1,480 [6]; слабые линии форстерита, d/п 4,08, 2,98, 2,01, 1,74 Е [6].

Получение асбестоподобного ленточно-цепочечного фторсиликата–фторамфибола в исследуемой смеси существенным образом зависит, по-видимому, от количества, химической природы, кристаллохимических характеристик исходных компонентов и, следовательно, физико-химических особенностей их поведения при нагревании. Для выявления влияния природы прекурсоров на процесс синтеза фторсиликата и уточнения температурных границ появления новых соединений реакционная смесь ДГСМ- MgF_2 - NaCl исследовалась методом термического анализа (рис. 1, кр. 2).

Из дериватограммы следует, что взаимодействие в реакционной смеси начинается при $\sim 650^\circ\text{C}$. Это, вероятно, связано с активирующим действием газовой фазы, образовавшейся в результате: а) дегидратации ДГСМ [7]; б) гидролизом фторида магния [9-11]; в) присутствием NaCl [7,8]. На кривой ДТА исследуемой смеси в интервале ~ 770 - 810°C ($T_s \sim 800^\circ\text{C}$) наблюдается хорошо выраженный эндотермический пик ($T_{\text{эндо}} \sim 800^\circ\text{C}$, рис. 1, кр. 2), связанный, вероятно, с появлением жидкой фазы (расплава оксидно-солевого состава) в результате плавления эвтектических составов фторидов, хлоридов ($\text{MgF}_2, \text{NaCl}$) и промежуточных соединений [12, 13].

На кривой ТГ исследуемой смеси наблюдается заметная потеря массы в интервале 800 - 1000°C , равная $\sim 0,85$ масс.%. По-видимому, это уменьшение массы смеси обусловлено как реакциями, при которых происходит выделение газообразных продуктов, так и испарением фторидов и хлоридов из локальных участков расплава [14, 15]. Результаты ДТА показывают, что в интервале 300 - 1000°C в изученной смеси при твердофазном взаимодействии компонентов принимает участие как газовая фаза, так и расплав. Доля участия этих фаз зависит от температуры и продолжительности процесса нагревания. Протекающие в этой смеси реакции, следовательно, можно отнести к твердофазным [1,16, 17].

Для лучшего понимания процессов, протекающих при нагревании смеси ДГСМ- MgF_2 - NaCl , а также уточнения химической природы и температурных интервалов появления новообразований в указанной смеси проведено изучение фазовых составов синтезируемых образцов, полученных после обработки этой смеси при различных температурно-временных параметрах и отклонении составов смеси от стехиометрии фторамфибола.

Исследования влияния температуры на процесс обработки смеси проводили в интервале 700 - 950°C при экспозиции 12 ч. Данные кристаллооптического и рентгенофазового анализов синтезируемых образцов показывают, что при $750 \pm 10^\circ\text{C}$ в этой смеси появляется фторамфибол. Последний кристаллизуется в виде тонких волокон и игл длиной около $0,1$ мм, разволокненных агрегатов с показателем

преломления $n_m=1,587\pm0,003$. С повышением температуры обработки этой смеси до 800°C в полученных образцах присутствуют около 50% волокна и иглы фторамфибола длиной до 0,4 мм и с $n_m=1,590\pm0,003$ и промежуточные реакционные агрегаты (пр.реак.аг.); норбергит ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4\cdot\text{MgF}_2$) с $n_m=1,546\pm0,003$; галит, фториды. Наиболее активно процесс обработки протекает в интервале $850-900^\circ\text{C}$. Повышение температуры $\geq 950^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению количества волокнистого фторсиликата в синтезируемых образцах. Образование волокнистого фторсиликата на поверхности основной массы продукта обработки наблюдается при $\sim 800^\circ\text{C}$.

Существенное влияние на процесс обработки смеси оказывает и продолжительность опытов. Исследование продолжительности обработки этой смеси проводили при $900\pm 10^\circ\text{C}$. Продолжительность опытов составляла 1, 2, 6, 12, 24, 36 ч. Данные кристаллооптического и рентгенофазового методов анализа показывают следующее. В продуктах обработки, полученных после выдержки 1 ч, наблюдается образование $\sim 25\%$ тонких волокон и игл, радиально-лучистых и разволокненных агрегатов с $n_m=1,587$, что свидетельствует об образовании фторамфибола в этих условиях, причем присутствие пр. реак. аг., разволокненных агрегатов в синтезируемых образцах свидетельствует о псевдоморфных превращениях исходных частиц и продуктов термической обработки ДГСМ (РАМФ СМ, энстатита, форстерита), фторнорбергита и др. во фторсиликат (фторамфибол). Наиболее полно процесс обработки с выходом волокнистого фторсиликата $\sim 90-92\%$ протекает при экспозиции 12-15 ч, длина волокон и игл в основной массе продукта обработки доходит в среднем 0,4-0,8 мм, $n=1,601\pm0,003$. Следует отметить, что на поверхности основной массы продукта появление волокон фторсиликата наблюдается уже при выдержке 2 ч. Увеличение экспозиции до 36 ч приводит к значительному изменению фазового состава полученных продуктов (в том числе и к уменьшению процента выхода фторсиликата), влияет на морфологию и размеры частиц фторсиликата.

В исследуемой смеси с повышением температуры от 750 до 950°C и увеличением продолжительности процесса обработки от 1 до 36 ч (при 900°C) наблюдаются следующие изменения: удлинение и утолщение волокон фторамфибола, в результате чего появляются иглы, и увеличение показателей преломления волокон и игл от $n_m=1,587$ до $n_m=1,597$. Эти изменения свидетельствуют о том, что структура фторамфибола формируется в результате последовательной трансформации структуры исходных и промежуточных соединений, и с повышением температуры протекают процессы совершенствования кристаллической решетки этого фторсиликата, которые заканчиваются при $\sim 850-900^\circ\text{C}$.

Наблюдения за процессом преобразования ДГСМ в волокнистый бесщелочной фторсиликат в пирогенных условиях показали, что отклонение состава реакционной смеси от стехиометрии привело к изменению морфологии и размеров частиц фторамфибола. При этом в продуктах синтеза количество фторамфибола снизилось. Увеличение количества фтора (вводимого с помощью фторида магния- MgF_2) в состав исследуемой смеси за счет уменьшения количества ДГСМ привело к снижению процента выхода фторосиликата (т.е. к увеличению количества примесей в виде стекла со средним показателем преломления $n_m=1,502-1,514$, фторидов с $n_m<1,39$, фторгекторита ($n_m=1,501$) и др.), укорачиванию и утолщению волокон фторамфибола в синтезируемых образцах. При недостатке фтора и соответственно при увеличении количества ДГСМ в смеси в продуктах синтеза увеличивается количество примесей в виде пр. реак. аг., минерала из группы гумита – фторнорбергита ($n_m=1,546$) и др. Изменение количества галита в составе смеси ($NaCl$ 8-15 масс.%) привело к уменьшению выхода фторосиликата (<90-92%) и увеличению количества примесей (стекла, пр.реак.аг. и др.), а также к изменению морфологии и размеров частиц фторамфибола в синтезируемых образцах. Проведенные исследования показали, что максимальное содержание фторосиликата (~90-92%) наблюдалось в образцах, полученных из реакционной смеси, состав которой близок к стехиометрии Mg-фторкупферита с небольшим избытком фтора (~0,5-0,8 масс.%) и при содержании галита ~10-12 масс.%.

Таким образом, в определенных физико-химических условиях в исследуемой реакционной смеси ДГСМ превращается в бесщелочной фторсиликат. По химическому составу, структуре и свойствам (табл.1,2) синтезированный фторсиликат относится к Mg-фторкупфериту [5].

Кристаллохимическая формула синтезированного фторосиликата следующая: $Na_{0,4}Mg_{6,91}Si_8O_{22}F_2$.

Таблица 1

Данные дифрактограммы синтезированного бесщелочного фторосиликата

d/n, Å	I	d/n, Å	I
8,268	4	2,953	4
4,821	1	2,698	6
4,484	4	2,574	3
4,046	5	2,494	5
3,824	3	2,272	3
3,562	1	2,227	2
3,401	4	2,163	4
3,243	7	2,071	1
3,078	10	1,995	6

Примечание: d – межплоскостные расстояния, n – порядок отражения, I – относительные интенсивности пиков.

Параметры элементарной ячейки, кристаллооптические характеристики и свойства синтезированного волокнистого бесщелочного фторсиликата

a, Е	b, Е	c, Е	β	Ng	Np	Ng- Np	c Ng, град.	T разл., °C
9,508	17,95	5,28	102°12'	1,601± 0,003	1,587± 0,003	0,014	8	1080-1140

Результаты исследований позволяют предположить, что в реакционной смеси волокнистый фторсиликат появляется при $\sim 750^\circ\text{C}$. Об этом свидетельствует экзотермический пик в интервале $680-770^\circ\text{C}$ ($T_s \sim 750^\circ\text{C}$) на кривой ДТА (рис. 1, кр. 2). Однако не исключено, что этот экзотермический эффект обусловлен образованием и ряда других промежуточных соединений (фторнобергита, метасиликата магния-энстатита, комплексного фторида-хлорида натрия – $\text{Na}_2\text{SiF}_4\text{Cl}_2$ и др.) [8,18]. Образование волокнистого бесщелочного фторсиликата в интервале $\sim 750-950^\circ\text{C}$ происходит, по-видимому, в результате взаимодействия продуктов термической обработки ДГСМ (РАМФ СМ, энстатита и др.) с фторидами (MgF_2 и др.) и промежуточными соединениями (фторнобергитом, SiO_2 и др.), образовавшимися в ходе нагревания этой смеси. Из возникающих промежуточных соединений фторнобергит содержит отдельные элементы структуры фторамфибола (кислородные октаэдры магния в структуре фторнобергита по своим размерам и симметрии подобны координационным полиэдрам M_{1-3} во фторкупферите), а энстатит имеет родственную с фторамфиболом структуру (цепочечная) [19]. Все эти факторы, вероятно, способствуют образованию фторамфибола при сравнительно невысоких температурно-временных параметрах ($\sim 750-950^\circ\text{C}$) синтеза. Высокую реакционную активность этой смеси, в частности, можно объяснить высокой дисперсностью, однородностью, а также кристаллохимическими особенностями ДГСМ.

Проведенные исследования показали, что образование волокнистого бесщелочного фторсиликата в исследуемой смеси при твердофазном синтезе – сложный процесс, протекающий в относительно широком интервале температур и во всем объеме смеси.

Таким образом, установлены оптимальные условия процесса синтеза волокнистого бесщелочного фторсиликата (фторамфибола) – Mg -фторкупферита $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ из синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ) с помощью твердофазных реакций при $700-1000^\circ\text{C}$. Показана высокая реакционная активность исходной смеси на основе ДГСМ, в результате которой синтез этого фторсиликата протекает при более низких температурах (ниже на $\sim 150-200^\circ\text{C}$), а продолжительность

процесса сокращается в несколько раз. Выявлены также некоторые особенности физико-химических процессов, протекающих в реакционной смеси при ее термообработке.

ԹԵԼՔԱՎՈՐ ՈՉ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՖՏՈՐՍԻԼԻԿԱՏԻ ՊԻՆԴ ՖԱՉԱՅԻՆ ՍԻՆԹԵԶԸ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Բ. ԵՐԻՏՅԱՆ

Շարադրված են պինդ ֆազային սինթեզով սինթետիկ սիլիկատային հումքից՝ մագնիումի սիլիկատի երկհիդրատից $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ (ՄՄԵՀ), թելքավոր ոչ հիմնային ֆտորսիլիկատի (ֆտորամֆիբոլի)՝ Mg -ֆտորկուպֆերիտի, առաջացման պայմանների փորձնական ուսումնասիրությունների արդյունքները: Մագնիում ֆտորկուպֆերիտի բաղադրությանը ($Mg_7Si_8O_{22}F_2$) համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, $60-1000^\circ C$ ջերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրվել է $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - MgF_2 - NaCl$ ռեակցիոն խառնուրդը: Մագնիումի սիլիկատի երկհիդրատը, նշված խառնուրդից փորձից հետո ստացված նմուշները, ինչպես նաև ստացված թելքավոր ֆտորսիլիկատը ուսումնասիրվել են քիմիական, բյուրեղօպտիկական, թերմոգրաֆիկ, ռենտգենֆազային (սենյակային և բարձր ջերմաստիճաններում) անալիզի մեթոդներով: Հաստատվել են Mg -ֆտորկուպֆերիտի ստացման պրոցեսի օպտիմալ պայմանները: Ցույց է տրված ՄՄԵՀ պարունակող ելանյութերի խառնուրդի համեմատաբար բարձր ռեակցիոն ակտիվությունը, որի հետևանքով ֆտորսիլիկատի ստացման պրոցեսը ընթանում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում ($\sim 150-200^\circ C$), իսկ դրա տևողությունը կրճատվում է մի քանի անգամ: Բացահայտված են ջերմամշակման ընթացքում ՄՄԵՀ պարունակող ռեակցիոն խառնուրդում ընթացող ֆիզիկաքիմիական պրոցեսների որոշ առանձնահատկությունները:

THE SOLID-PHASE SYNTHESIS OF FIBROUS ALKALI-FREE FLUOROSILICATE FROM SYNTHETIC SILICATE RAW MATERIAL

L. A. KHACHATRYAN and N. B. YERITSYAN

This paper reports on the results of experimental investigations aimed at improving the methods and optimizing the physicochemical parameters of the processes of preparing fibrous alkali-free fluorosilicate (fluoroamphibole) Mg -fluorocupferrite from synthetic silicate raw material that is dihydrate of magnesium silicate (DHMS) $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ under pyrogenic conditions in the solid-phase synthesis. The $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - MgF_2 - NaCl$ mixture with the compositions closed to the stoichiometry of Mg -fluorocupferrite ($Mg_7Si_8O_{22}F_2$) are studied in the temperature range $60-1000^\circ C$. DHMS, phase composition of synthesis products and obtained fibrous alkali-free fluorosilicate were studied by cristallooptical, X-ray diffraction, thermal and chemical analyses. The optimal conditions of the fibrous alkali-free fluorosilicate getting have been established. It was shown that the mixture based on the DHSM possesses a high reactivity. Owing to it high reactivity the fibrous fluorsilicate can be synthesized at lower temperature (i.e., at temperatures $\sim 150-200^\circ C$) and the course of synthesis shortens severalfold. The specific features of DHSM influence on the physicochemical processes proceeding in the reaction mixture in the heat treatment were revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А., Корыткова Э.Н., Чигарева О.Г. Синтетические амфиболовые асбесты. Л., Наука, ЛО, 1975, 250 с.
- [2] Hawkins J. W.// Sampe J., 1971. Des./Jan., p.17
- [3] Шилова О.А., Ефимова Л.Н., Беседникова И.Н., Хамковский С.В. Тезисы докл. VIII Всероссийского совещания. "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов". С.-Петербург, 2002, с.216.
- [4] Lu kunrong//Feijinshu Kuang-Nen-Metal. Mines., 1992, №4, p.47.
- [5] Хаджи И.П., Дриц В.Г., Яроцкий В.Г., Дмитрик А.А. Новые данные о минералах СССР. М., 1979, вып. 28, с.158.
- [6] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостеолтехиздат, 1957, 868с.
- [7] Хачатрян Л.А., Караханян С.С. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 18.
- [8] Хачатрян Л.А. Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении. Автореф. канд. дисс. Л., ИХС АН СССР, 1969, 25 с.
- [9] Минакова Л.Ю., Минакова Т.С., Фиалко М.Б. Термодинамический анализ взаимодействия в системах с участием фторида магния. Томский гос. университет, Томск, 1998,11 с. Рукопись деп.в ВИНТИ. Деп. 718-1398.
- [10] Eitel W., Hatch A.R., Denny M. Y. // J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v.36, N10, p.341.
- [11] Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
- [12] Кувакин М.А. // Журнал неорганической химии, 1971, т. 16, №12, с. 3290.
- [13] Pelten A.D., Gabrid A., Sangster J. // J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1985, pt1, v.81, №5, p. 1167.
- [14] Спицын В.А., Шостак В.И., Мееров М.А. // ЖОХ,1952, т. 22, №4, с. 758.
- [15] Сычев М.М. Поведение MgF_2 при нагревании. Исследование в области технологии силикатов. Л., Изд. ЛТИ, 1955, с. 29.
- [16] Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Изд-во лит. по строительству, 1971, 488 с.
- [17] Третьяков Ю.Д. Твердофазовые реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [18] Истомин С.П. // Журнал прикладной химии, 1980, т. 53, №6, с. 1201.
- [19] Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М., Мир, 1967, 390 с.