

Л.А. ХАЧАТРЯН, Н.Б. ЕРИЦЯН, В.В. АРУТЮНЯН

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА РАСШИРЯЮЩЕЙСЯ ЧЕТЫРЕХКРЕМНЕФТОРИСТОЙ СЛЮДЫ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований по совершенствованию метода и оптимизации физико-химических параметров процесса получения из расплава расширяющейся Na-четырёхкремнефтористой слюды из синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ)-  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Исследованы реакционные смеси ДГСМ -  $MgF_2$  -  $Na_2SiF_6$  и ДГСМ -  $Na_2SiF_6$  -  $NaF$ , составы которых близки к стехиометрии Na-четырёхкремнефтористой слюды ( $NaMg_{2.5}[Si_4O_{10}]F_2$ ) в интервале 1080 ... 1225 °С.

**Ключевые слова:** четырёхкремнефтористая слюда, синтез, расплав, синтетическое силикатное сырьё.

Слюды - весьма распространенные в природе и широко используемые в практике минералы класса слоистых силикатов. Однако они обладают более высокими потребительскими качествами при искусственном изготовлении. Основным параметром оценки качества слюды является характеристическое отношение диаметра к ее толщине. Чем оно выше, тем лучше свойства материалов на основе слюд. Существующие способы механической, механохимической, термохимической, электрохимической, гидротермальной дезинтеграции (расщепления) кристаллов слюды по плоскостям совершенной спайности позволяют получить частицы толщиной  $\sim 1 \dots 5$  мкм [1-5]. Однако для удовлетворения современных требований к слюдосодержащим материалам необходимо получать слюды в виде ультратонких частиц (толщиной  $< 1$  мкм). В связи с этим возрос интерес к набухающим (расширяющимся) триоктаэдрическим 2:1 термостабильным филлосиликатам, в том числе к расширяющимся фтортетракремнистым слюдам (ФТКС), к которым относится и Na-четырёхкремнефтористая слюда. В кристаллах этих структурных соединений связь между слоями слабая, и ионы щелочных металлов, координированные между слоями, легко гидратируются. В результате гидратации эти слоистые силикаты легко расщепляются на ультратонкие частицы толщиной  $\leq 50 \text{ \AA}$ , способные образовать с водой стабильный и однородный золь. В этом состоянии ФТКС обладают уникальными химическими и физико-техническими характеристиками и являются дефицитным и перспективным сырьем для многих отраслей промышленности и современной техники [6-11]. Одним из научных направлений совершенствования методов получения расширяющихся ФТКС является использование синтетических силикатов, в частности, синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ).

Для получения расширяющейся Na-четырёхкремнефтористой слюды ( $NaMg_{2.5}[Si_4O_{10}]F_2$ ) в качестве модельных были выбраны системы ДГСМ -  $MgF_2$  -  $Na_2SiF_6$  и ДГСМ -  $Na_2SiF_6$  -  $NaF$ . Na-четырёхкремнефтористую слюду получают

из расплава (при 1300...1500°C) с использованием исходных смесей, состоящих из чистых реактивов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$  в виде газа,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и др.), с дальнейшим охлаждением полученного расплава для кристаллизации [6].

В настоящей работе изложены результаты оптимизации физико-химических условий процесса синтеза Na-четырёхкремнефтористой слюды путем кристаллизации расплава, полученного из реакционных смесей в вышеуказанных системах. Эта работа является продолжением исследований по синтезу слоистых и волокнистых фторсиликатов из синтетических силикатов. Ранее нами сообщалось о получении расширяющейся фторслюды Na-тениолита [12].

### *Экспериментальная часть*

*Методика эксперимента.* В качестве исходных веществ использовали полученный нами ДГСМ и реактивы  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{MgF}_2$  квалификации **х.ч.** Оксидный состав ДГСМ, рассчитанный на основании химического анализа (мас.%):  $\text{SiO}_2$  44,03;  $\text{MgO}$  27,78;  $\text{R}_2\text{O}_3$  0,8;  $\text{H}_2\text{O}^+$  14,80;  $\text{H}_2\text{O}^-$  12,41;  $\Sigma$  99,82, близок к стехиометрическому ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). ДГСМ был исследован кристаллооптическим, термическим, рентгенографическим методами при комнатной и высокой температурах. Подробности о ДГСМ и его поведении при нагревании приведены в [13].

Фазовый состав продуктов обработки ДГСМ (т.е. поликристаллических образцов) и полученная Na-четырёхкремнефтористая слюда исследованы методами кристаллооптического и рентгенографического анализов.

Составы реакционных смесей рассчитывали, исходя из формулы Na-четырёхкремнефтористой слюды ( $\text{NaMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ ), с некоторым избытком фтора. Были изучены реакционные смеси ДГСМ- $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ - $\text{MgF}_2$  (I) и ДГСМ- $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ - $\text{NaF}$  (II).

Синтез слюды осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления.

**Результаты и их обсуждение.** Кристаллосинтез Na-четырёхкремнефтористой слюды осуществляли путем плавления реакционных смесей I и II в интервале температур 1080 ... 1225°C. Полученные расплавы выдерживали при этих температурах в течение 1 ... 2 ч, после чего проводили кристаллизацию этих расплавов путем их охлаждения с различной скоростью.

Исследования показали, что фазовый состав синтезированных образцов (т.е. процент выхода фторслюды), а также морфология и размеры кристаллов фторслюды зависят от состава реакционных смесей (от отклонения стехиометрического состава исследуемых смесей), температурно-временных условий процесса плавления этих смесей, скорости охлаждения полученных расплавов и т.п.

Отклонение составов реакционных смесей I и II привело к изменению температур плавления и кристаллизации расплавов. При этом в продуктах синтеза снизилось количество фторслюды. Проведенные исследования показали, что максимальное содержание фторслюды (~90, ~98%) наблюдалось в образцах, полученных из реакционных смесей, составы которых близки к стехиометрии Na-четырёхкремнефтористой слюды с небольшим избытком фтора (1 ... 2 мас.%).

На состав, а следовательно, на кристаллизационные свойства полученных расплавов влияет не только химический состав исследуемых смесей, но и физико-химические особенности поведения этих смесей при нагревании.

Экспериментально было доказано, что в интервале 60...800°C в исследуемых смесях происходят процессы дегидратации и дегидроксилирования ДГСМ, разложение кремнефторида натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), гидролиз фторида магния ( $\text{MgF}_2$ ) и др. [13-16].

С повышением температуры в реакционных смесях происходят сложные твердофазовые реакции с участием газовой и жидкой (расплав оксидно-фторидного состава) фаз, в результате чего ускоряются процессы плавления исследуемых смесей. Полное плавление смесей I и II происходило в течение 0,5...2 ч при  $1200\pm 5^\circ\text{C}$  и  $1120\pm 5^\circ\text{C}$  соответственно. При этом в результате гомогенизации получались расплавы, которые охлаждались для кристаллизации. Максимальный выход Na-четырёхкремнефтористой слюды (~90 и ~98%) ограничивался скоростями охлаждения  $430\text{...}450^\circ\text{C}/\text{ч}$  и  $370\text{...}390^\circ\text{C}/\text{ч}$  соответственно. Следует отметить, что изменение как составов реакционных смесей от стехиометрии, так и температурно-временных условий процессов плавления смесей и скорости охлаждения полученных расплавов от вышеуказанных значений приводит к снижению количества слюды (<~90 и <~98%) и возрастанию содержания примесей в виде фторидов с  $n_m < 1,39$ , фторнобергита ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ ) с  $n_m = 1,546$ , стекла с  $n_m = 1,490\text{...}1,506$ , форстерита с  $n_m = 1,650$ , фторамфибола с  $n_m = \sim 1,587$  в синтезируемых образцах.

В итоге проведенные исследования позволяют предположить, что процессы синтеза расширяющейся Na-четырёхкремнефтористой слюды из реакционных смесей I и II на основе ДГСМ отличаются как друг от друга, так и от реакционных смесей, состоящих из **х.ч.** компонентов. Сравнительная легкость процессов синтеза этой фторслюды из реакционных смесей I и II обеспечивается вероятным образованием при более низких температурно-временных и др. условиях аналогичных структурных мотивов в виде кремнекислородных анионов типа  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  в расплавах, полученных из исследуемых смесей, и в структуре слюд. То есть, расплавы, полученные из исследуемых смесей, обладают высокой кристаллизационной способностью. Следует отметить, что максимальный выход Na-четырёхкремнефтористой слюды (~98%) наблюдался при применении реакционной смеси II. Высокую реакционную активность смесей I и II, в частности, можно объяснить высокой дисперсностью, однородностью, а также кристаллохимическими особенностями ДГСМ.

Синтезированные образцы представляют собой поликристаллические слитки, в которых пластинки и чешуйки, ориентированные в различных направлениях, пересекаются, образуя сноповидные, радиально-лучистые, субпараллельные агрегаты (рис.).

В дальнейшем эти слитки при  $70 \text{...} 80^\circ\text{C}$  в течение 1 ... 2ч помещали в воду, количество которой в 20 ... 25 раз превышало количество слюды. При этом молекулы воды, проникшие в межслоевые пространства кристаллической решетки Na-четырёхкремнефтористой слюды, способствовали самодиспергированию синтезированных поликристаллических слитков на отдельные ультратонкие частицы и чешуйки фторслюд (толщиной  $\leq 50\text{\AA}$  и диаметром в 1000 ... 5000 раз больше толщины).



Рис. Микрофотография агрегата кристаллов Na-четырёхкремнефтористой слюды (  $\times 900$  )

Синтезированная фторслюда бесцветна, в тонких листочках прозрачна, спайность кристаллов совершенная, погасание почти прямое, удлинение положительное. Кристаллооптические характеристики Na-четырёхкремнефтористой слюды следующие:  $N^i_g=1,548 - 1,552$ ,  $N^i_p=1,518 \dots 1,521$ ,  $N^i_g - N^i_p=0,030 \dots 0,034$ .

На рентгенограмме (табл.) синтезированной фторслюды имеется базальный рефлекс  $12,28\text{\AA}$ , характерный для расширяющихся фторслюд [17,18].

Таблица

Данные дифрактограммы синтезированной Na-четырёхкремнефтористой слюды

$d/n, \text{\AA}$	$I$	$d/n, \text{\AA}$	$I$
12,28	10	2,45	1
9,88	7	2,374	2
6,46	1	1,975	2
5,08	1	1,668	1
3,34	6	1,512	1
3,19	5	1,398	2

Таким образом, установлена возможность и найдены оптимальные условия процесса синтеза расширяющейся Na-четырёхкремнефтористой слюды ( $\text{NaMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ ) из синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ -  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) путем кристаллизации расплава (при  $1080 \dots 1225^\circ\text{C}$ ). Показана сравнительно высокая реакционная активность смесей на основе ДГСМ, обуславливающая сокращение продолжительности процессов синтеза Na-четырёхкремнефтористой слюды в  $\sim 2$  и  $\sim 8$  раз соответственно и снижение температуры синтеза на  $\sim 200 \dots 300^\circ\text{C}$ . Na-четырёхкремнефтористая слюда с наибольшим выходом образуется из реакционной смеси, в составе которой в качестве галогенсодержащих компонентов использовано сочетание  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{NaF}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2041067. Россия / **И.В. Марков, В.В. Сыченков, З.Г. Бушева, В.Я. Палагин.** Способ получения тонкодисперсной слюды. - Оpubл. 09.08.95, Бюл. N 22.
2. **Пунин Ю.О., Мамина А.Х., Котельникова Е.Н.** Химическое диспергирование слюды при обработке пероксидом водорода // ЖПХ. - 1998. - Т. 71, вып. 4. - С.563-569.
3. **Ikazaki Fumikazu, Ichida Kunio, Kamiya Kunio, Kawai Akiko, Yoda Satoshi, Gotoh Akihiro**// Funtai kodak kaishi = J. Soc. Powder Technol. - Jap. - 1994. - V. 31, N 9. - P.647-651.
4. **Мецник М.С.** Физика расщепления слюд. - Иркутск: Вост. сибир. книж. изд-во, 1967. - 278 с.
5. А.с. 1530480 СССР. МКИ<sup>4</sup> В 28 Д 1/32. Способ расщепления слюды / **М.А. Муромцев, Б.З. Чистяков, В.О. Бржезанский.** - Оpubл. 23.12.89, Бюл. N 47.
6. Пат. N 55-45522. Япония / **Асано Кэйдзиро, Ока Родзи, Хаяси Кадвухино, Курода Тосио, Ямада Киедаи.** Получение набухающего гидрозольа из фторсодержащей слюды. - Оpubл. 11.11.81. МКИ С 04 В 35/00.
7. Пат. 4339540. США / **G.H. Beall, D.G. Grossman, S.M. Hoda, K.R. Kubinski.** Неорганические гели и изготавливаемые из них керамические бумага, пленки, волокна, картона, покрытия.- Оpubл.13.07.82. МКИ С 03.С3/22, НКИ 501/3.
8. **Такахама Коити, Хирао Седзо, Йокояма Кацу, Кисимото Такаси, Иокохава Хироси, Макино Ацуси.** Неорганический пористый материал // Мецусита дэенко к.к.-N63-299091. Заявл. 25.11.88. МКИ<sup>5</sup> С 04 В 38/00. - Оpubл. 4.06.90 // Кокай Токке кохо. Сер. 3(1). 1990. - N 3. - С. 569-578.
9. **Johnson J.W., Brody J.F.** Шитые глины и слюды // Microstruct. and Prop. Catal. : Symp. Boston. Mass. Nov 30 - Dec 3, 1987 - Pittsburgh (Pa); 1988. - P. 257-266.
10. **Takahashi M., Onuki S., Ohtsuka K., Suda M., Ono M.** Двумерный магнетизм слюды интеркалирован ионами гидроксидов Mn и Fe // J. Magn. and Magn. Mater. - 1990. - V. 84, N 1-2. - P. 13-32. Пат. 4217779. ФРГ. МКИ С 01 В 33/20 / **Coutelle Helmut, Hiavatch Jeochim, Ruf Friedrich, Schott Hartmann.** Пигмент для нанесения кистью. - Оpubл. 2.12.93.
11. **Хачатрян Л.А.** Особенности синтеза фтортетракремниевой слюды из синтетического дигидрата силиката магния // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тез. докл. VII Международной конф. - СПб, 1998. - С. 161-162.
12. **Хачатрян Л.А.** Волокнистый фторамфибол из синтетического гидросиликата магния // Химический журнал Армении. - 1998. - Т.51,N1. - С. 3-10.
13. **Хачатрян Л.А.** Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении: Автореф. дис... канд. техн. наук. - Л., ИХС АН СССР, 1969. - 25 с.
14. **Рысс И.Г.** Химия фтора и его неорганические соединения. - М.:Госхимиздат, 1956. - 361с.
15. **Eitel W., Hatch A.R., Denny M.Y.** // J Amer. Ceram. Soc. - 1956. - V.36, N10. - P. 341-348.
16. **Хачатрян Л.А.** Особенности синтеза диспергирующейся фторслюды - Na-тениолита из синтетического дигидрата силиката магния // Химический журнал Армении НАН РА. - 2001. - Т. 54, N3-4. - С.40-47.
17. **Kunio Kitajima, Fumihiko Kayami and Nobuo Takusagawa.** Synthesis and swelling properties of fluorine micas with variable layer charges // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1985. - V.58, N 4. - P.1325-1327.

Институт общей и неорганической химии НАН РА.      Материал поступил в редакцию  
20.12.2003.

**Լ.Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն.Բ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Վ.Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ**  
**ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՄԻԼԻԿԱՏՍՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻՑ ԸՆԴԱՐՁԱԿՎՈՂ ՔԱՌԱՄԻԼԻՑԻՈՒՄԱԿԱՆ**  
**ՖՏՈՐՓԱՅԼԱՐԻ ՄԻՆԹԵԶԻ**  
**ՈՐՈՇ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ**

Ներկայացված են հրածին եղանակով՝ հալույթից, արհեստական մագնեզիումի դիհիդրոսիլիկատից ( $U^{\cdot}ZU$ ) -  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$  ընդարձակվող Na-քառասիլիցիումիական ֆտորփայլարի ստացման մեթոդի կատարելագործման և ֆիզիկաքիմիական պայմանների օպտիմալացման փորձնական հետազոտությունների արդյունքները: Այդ նպատակով ուսումնասիրվել են  $U^{\cdot}ZU - MgF_2 - Na_2SiF_6$  և  $U^{\cdot}ZU - Na_2SiF_6 - NaF$  ռեակցիոն խառնուրդները Na-քառասիլիցիումիական ֆտորփայլարի բաղադրությանը ( $NaMg_{2.5}[Si_4O_{10}]F_2$ ) համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, 1080 ... 1225°C ջերմաստիճանային միջակայքում:

**L.A. KHACHATRYAN, N.B. YERITSYAN, V.V. HARUTYUNYAN**

**PECULIARITIES OF DILATING TETRASILIC FLUOROMICA SYNTHESIS  
FROM THE SYNTHETIC DIHYDRATE OF MAGNESIUM SILICATE**

The results of experimental research directed to synthesis method improvement and physicochemical parameters optimization of dilating Na-tetrasilic fluoromica obtaining from melt by using synthetic dihydrate of magnesium silicate (DHMS -  $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) are considered. Therefore, the reactionary mixtures DHMS- $MgF_2 - Na_2SiF_6$  and DHMS - $Na_2SiF_6 - NaF$  with compositions next to Na-tetrasilic fluoromica stoichiometry ( $NaMg_{2.5} [Si_4O_{10}]F_2$ ) are studied in the temperature region 1080 ... 1225°C.