

них програм и внедрения опыта передовых технологий по указанной проблеме.

Список литературы: 1. Зубилин И.Г. Научные основы охраны природы и рациональное природопользование / И.Г. Зубилин, Ю.В. Холин, В.К. Юшко. – Х.: Фолио, 1999. – 170 с. 2. Хван Т.А. Промышленная экология / Т.А. Хван. – Ростов на Дону: Феникс, 2003. – 320 с. 3. Гарин В.М. Экология для технических вузов / В.М. Гарин, И.А. Кленова, В.И. Колесников. – Ростов на Дону: Феникс, 2003. – 384 с. 4. Коробкин В.И. Экология / В.И. Коробкин, Л.В. Передельский. – Ростов на Дону: Феникс, 2005. – 576 с. 5. Трушина Т.П. Экологические основы природопользования / Т.П. Трушина. – Ростов на Дону: Феникс, 2005. – 416 с. 6. Корсак К.В. Основы екології / К.В. Корсак, О.В. Плахотнік. – К.: МАУП, 2002, – 296 с. 7. Бойчук Ю.Д. Екологія і охорона навколишнього середовища / Ю.Д. Бойчук, Е.М. Солошенко, О.В. Бугай. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2002. – 284 с.

Поступила в редколлегию 19.10.09

УДК 661.846

С.В. ГАБЕЛКОВ, канд. физ.-мат. наук, **Р.В. ТАРАСОВ**,
Н.С. ПОЛТАВЦЕВ, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

Досліджено термічне розкладання гідроксиду магнію, отриманого як прямим, так і зворотним осадженням. В інтервалі температур 60 – 200 °С відбувається термічне розкладання частини бруситу й утворення аморфного гідроксиду $MgO \cdot (1-x)H_2O$. В інтервалі температур 300 – 400 °С поряд з термічним розкладанням бруситу до кристалічного оксиду магнію проходить розкладання аморфного гідроксиду $MgO \cdot (1-x)H_2O$ до аморфного оксиду. Нанорозмірні реакційно-активні порошки суміші аморфного й кристалічного оксидів магнію можуть бути використані для синтезу магній-алюмінієвої шпінелі, кордієриту й інших сполук при більш низьких температурах, ніж традиційні.

Thermal decomposition of magnesium hydroxide, which was produced by direct and inverse precipitation, was investigated. There is thermal decomposition of part of brucite and formation of amorphous hydroxide $MgO \cdot (1-x)H_2O$ in temperatures range of 60 – 200 °C. In temperatures range of 300 – 400 °C the thermal decomposition of brucite to crystal magnesia passes together with decomposition of amorphous hydroxide $MgO \cdot (1-x)H_2O$ to amorphous oxide. The nanosized reactionary-active powder of mix of amorphous and crystal magnesia can be used for synthesis of magnesium-aluminium spinel, cordierite and other compounds at temperatures lower, than traditional.

ВВЕДЕНИЕ. Керамика из оксида магния находит широкое практическое применение в различных отраслях промышленности в качестве конструкционных, огнеупорных, электротехнических, и др. материалов [1 – 7]. В странах активно эксплуатирующих атомную энергетику ведутся исследования по созданию матриц для трансмутации и геологического захоронения радионуклидов на основе различных радиационностойких минералоподобных фаз, в том числе MgO и двухфазной керамики MgO – ZrO₂ [8 – 12]. При этом оксид магния находит применение и как один из компонентов для синтеза магний-алюминиевой шпинели [8, 9], кордиерита [11] и других соединений. Наиболее эффективно синтез этих соединений осуществляется из наноразмерных порошков, обладающих повышенной реакционной активностью [8, 10]. Значительный интерес проявляется к так называемым «мягким» порошкам, получаемым «мокрыми» методами (осаждение из растворов, гидролиз, гидротермальный синтез, золь-гель и др.) с последующим термическим разложением осадков.

Метод осаждения труднорастворимых соединений обладает сочетанием достаточно высокого качества получаемых порошков с приемлемыми затратами при его осуществлении. Для реализации требуются технически несложное оборудование и исходные компоненты, производимые химической промышленностью. При этом из различных труднорастворимых соединений наиболее используемыми являются гидроксиды в связи с тем, что их термическое разложение не сопровождается образованием вредных и токсичных газообразных продуктов [1 – 8, 13]. Для получения высококачественных порошков оксида магния необходимо знать эволюцию фазового состава при термическом разложении его гидроксида.

Целью работы было исследование эволюции фазового состава при термическом разложении гидроксида магния, полученного методом как прямого, так и обратного осаждения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. При подготовке водного раствора использовали магний азотнокислый Mg(NO₃)₂·6H₂O. Осаждение проводили 25 % раствором гидроксида аммония NH₄OH. Использовали методы прямого и обратного осаждения. Осадки промывали дистиллированной водой. Их сушка продолжалась в течение 20 – 25 часов при температуре 30 – 40 °С. Термообработку осадков гидроксидов проводили при температурах 200, 300, 400, 500, 600 и 800 °С в течение 1 часа.

Термическое разложение гидроксидов магния исследовали методом термогравиметрического и дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D в интервале температур 20 – 1000 °С при скорости нагрева 12 °С/мин (масса навески 1 г). Фазовый состав осадков до и после термообработки определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (Cu K α , Ni фильтр). Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по ширине основной рентгеновской линии на её полувысоте [14]. Площадью рентгеновской линии считали произведение интенсивности на её ширину на полувысоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА. Результаты термического анализа гидроксида магния, полученного прямым и осаждением, представлены на рис. 1.

На кривой ДТА обнаружено присутствие двух эндо- и одного экзотермических эффектов.

Средний и мощный эндотермические пики проявляются в интервалах температур 20 – 360 °С и 360 – 560 °С с минимумами при 130 °С и 430 °С соответственно.

Слабовыраженный экзотермический эффект отмечается в интервале температур 560 – 1000 °С с максимумом при 650 – 850 °С.

Кривая термогравиметрического анализа (ТГ, рис. 1) имеет четыре участка.

На первом в интервале температур 60 – 200 °С потеря массы составляет 7,5 %, на третьем (в интервале температур 360 – 480 °С) – 27,9 %.

На втором и на четвертом участках в интервалах температур 200 – 360 °С и 480 – 1000 °С, соответственно, потери массы не наблюдается.

Характер потери массы иллюстрируется экстремумами на кривой ДТГ при температурах 130 °С и 420 °С. Общая потеря массы составляет 35,4 %.

Результаты термического анализа гидроксида магния, полученного методом обратного осаждения, подобны вышеизложенным.

Кривая ДТА отличается только положением минимума (420 °С) мощного эндотермического эффекта, а кривая ДТГ – второго минимума (400 °С).

На кривой ТГ потери массы на втором и четвертом участках равны 5,7 % и 28,3 % соответственно. Общая потеря массы составляет 34 %.

На дифрактограмме гидроксида магния, полученного прямым осаждением и прошедшем сушку при 30 – 40 °С, представлены уширенные ($0,6^\circ - 1^\circ$)

рентгеновские линии брусита $Mg(OH)_2$ (рис. 2). Линий других фаз не обнаружено.

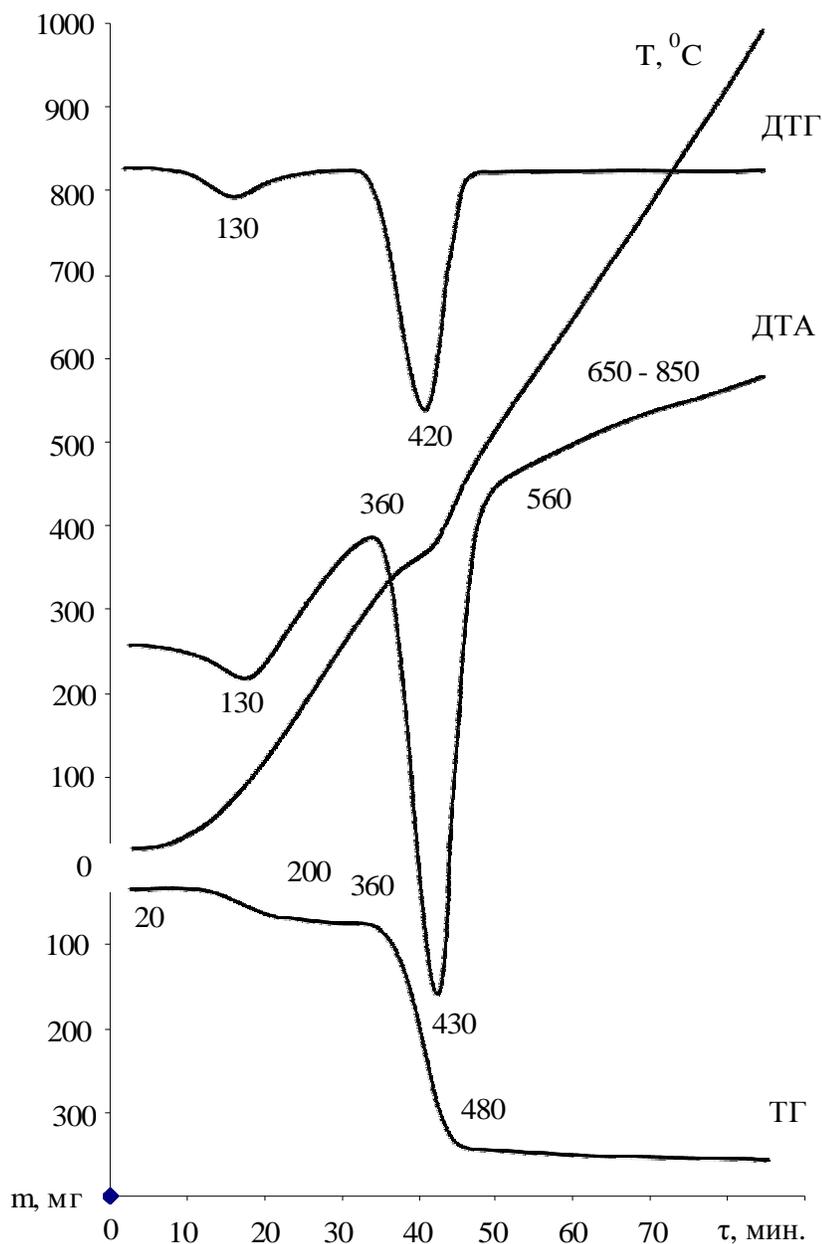
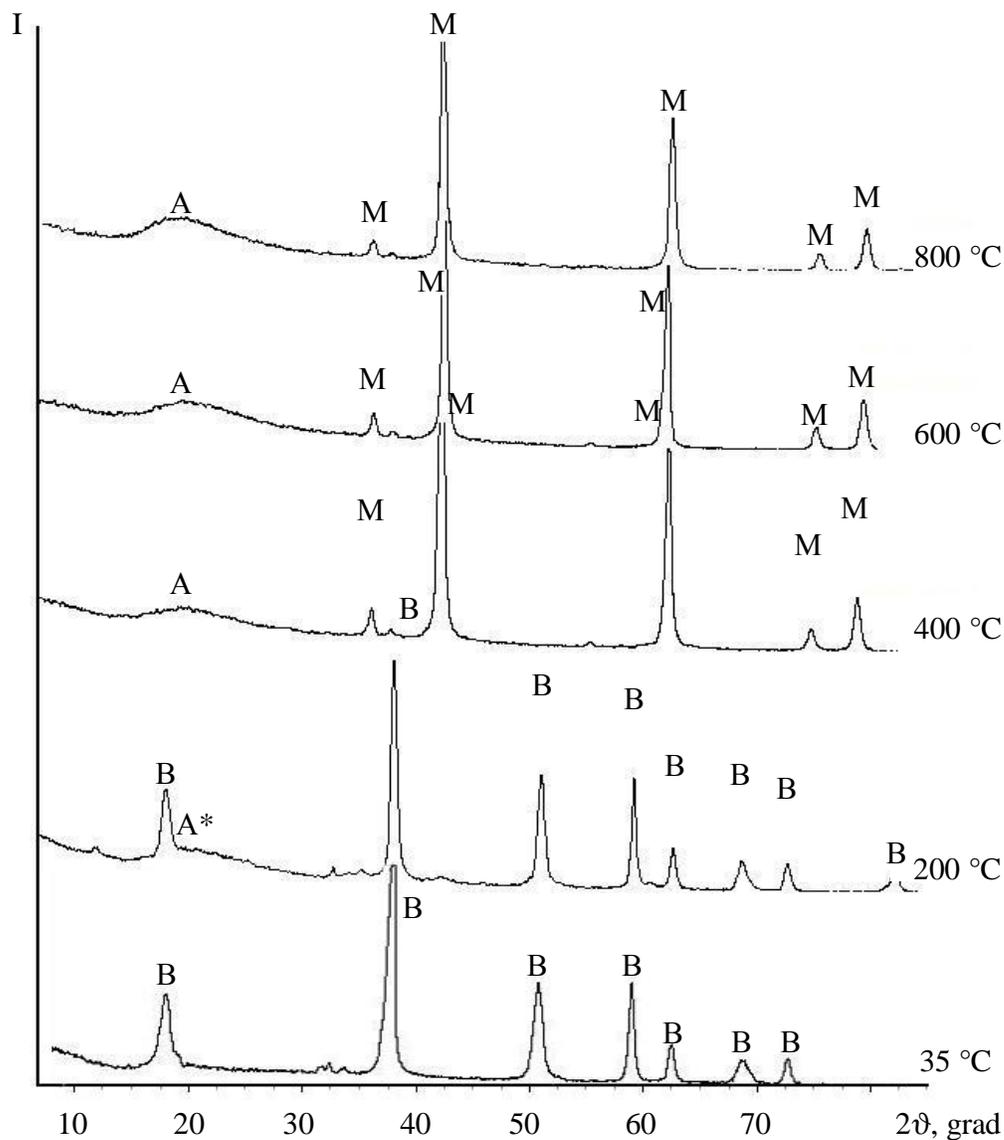


Рис. 1. Результаты термического анализа осадка гидроксида магния (прямое осаждение)

Средний размер ОКР брусита равен 25 нм (таблица).

Термообработка при 200 °С приводит к уменьшению интенсивности рентгеновских линий брусита и появлению в интервале углов 2θ 15° – 31° «галю» с максимумом при 20,5°. Хотя на дифрактограмме образца, термооб-

работанного при 400 °С, полностью отсутствуют линии брусита и появились линии оксида магния MgO, «гало» находится в том же интервале углов.



A – аморфный оксид магния, B – брусит $Mg(OH)_2$, M – кубический оксид магния MgO ,
 * – аморфный гидроксид состава $MgO \cdot (1-x)H_2O$, где $0,06 \leq x \leq 0,12$

Рис. 2. Участки дифрактограмм гидроксида магния, термообработанного при температурах 30 – 600 °С, прямое осаждение

Рентгеновские линии оксида магния также уширены, средний размер ОКР равен 28 нм.

В результате термообработки при 600 °С отмечается уменьшение ширины линий оксида магния. Размер ОКР увеличился до 33 нм.

Термообработка при 800 °С приводит к увеличению размеров ОКР до 38 нм.

Таблица

Площади основных рентгеновских линий (в т.ч. «гало») и размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) фаз термообработанного гидроксида магния

Осаждение	Т, °С	S, отн. ед.			D _{ОКР} , нм	
		Mg(OH) ₂	A	MgO	Mg(OH) ₂	MgO
Прямое	30 - 40	203	-	-	25	-
	200	141	140*	-	27	-
	400	-	123	286	-	28
	600	-	154	270	-	33
	800	-	189	255	-	38
Обратное	30 - 40	243	-	-	25	-
	300	218	210*	-	23	-
	400	-	162	233	-	7
	500	-	150	188	-	8,5
	600	-	154	173	-	10

Примечания:

A – аморфный MgO, * – аморфный гидроксид состава MgO·(1-x)H₂O, где 0,06 ≤ x ≤ 0,12.

Относительная погрешность площадей рентгеновских линий составляет 11 – 25 %, размеров ОКР – 10 – 15 %.

С увеличением температуры термообработки площади «гало», характеризующего аморфную фазу, и основной рентгеновской линии MgO на дифрактограммах остаются постоянными с учетом точности измерений.

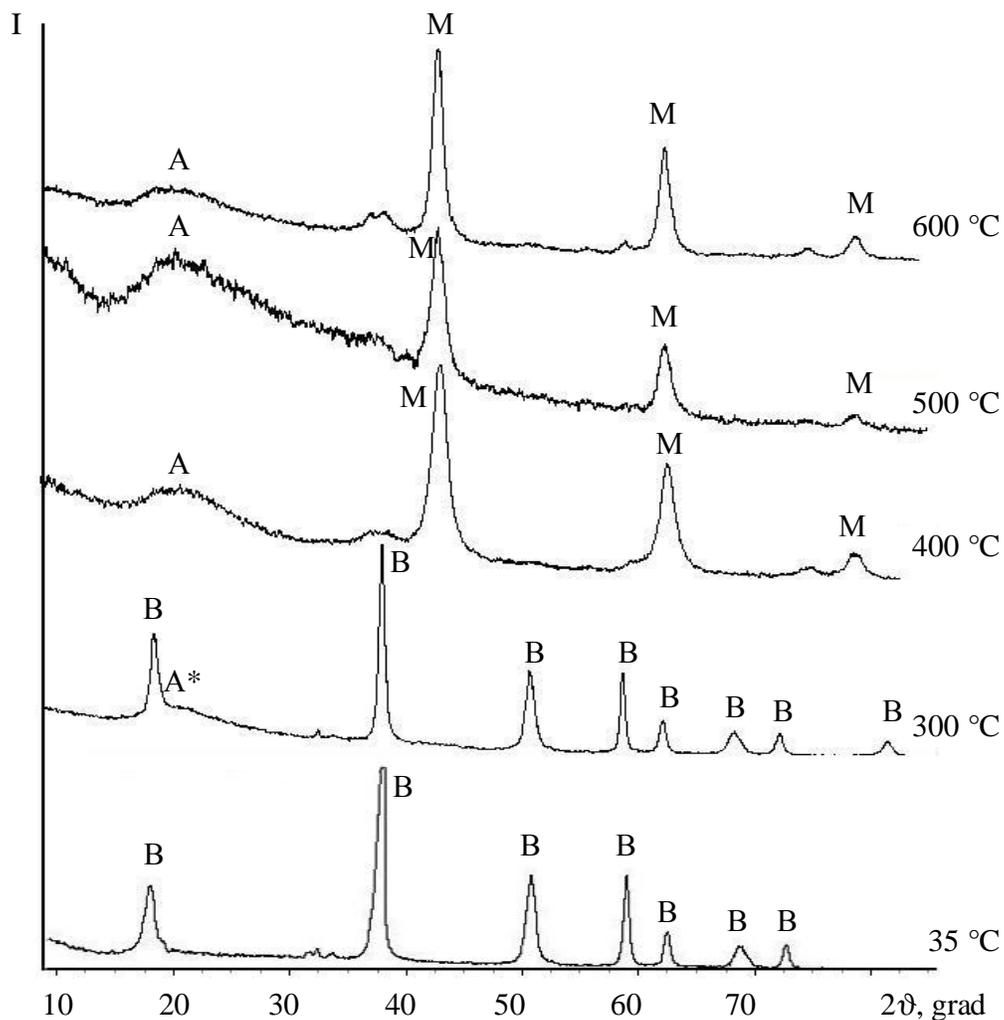
Дифрактограмма гидроксида магния, полученного обратным осаждением, практически идентична таковой для гидроксида, полученного прямым осаждением. Материал является бруситом (рис. 3).

Термообработка при 300 °С также приводит к уменьшению интенсивности рентгеновских линий брусита и появлению «гало» с такими же характеристиками как и при прямом осаждении.

На дифрактограмме образца, термообработанного при 400 °С, тоже имеются линии оксида магния MgO и «гало». Однако линии оксида магния имеют бóльшую ширину ($\beta = 1,2 - 1,5^\circ$). Средний размер ОКР равен 7 нм.

В результате термообработок при 500 °С и 600 °С ширина рентгеновских линий оксида магния уменьшилась до 1,2 – 1,3° и до 1 – 1,15°, а средний размер ОКР повысился до 8,5 нм и до 10 нм соответственно. Площади основ-

ной рентгеновской линии MgO и «гало» также остаются постоянными с увеличением температуры термообработки.



A – аморфный оксид магния, B – брусит $Mg(OH)_2$, M – кубический оксид магния MgO ,
* – аморфный гидроксид состава $MgO \cdot (1-x)H_2O$, где $0,06 \leq x \leq 0,12$

Рис. 3. Участки дифрактограмм гидроксида магния, термообработанного при температурах 30 – 600 °С, обратное осаждение

Расчеты показывают, что гидроксид магния $Mg(OH)_2$ при термическом разложении до оксида MgO должен потерять 30,9 % массы.

Потери массы осадков, полученных прямым и обратным осаждением, равны 35,4 % и 34 % соответственно.

Эти значения больше расчетной потери массы.

Аналогичное поведение кривой ТГ наблюдается и в работе [6].

Ее авторы показали, что второй участок кривой ТГ обусловлен удалени-

ем адсорбционной влаги, а четвертый – термическим разложением брусита до кристаллического оксида магния, т.е. наблюдается традиционное поведение гидроксида магния при термическом разложении.

Наши результаты указывают на иную ситуацию, осложненную появлением аморфной фазы.

На четвертом участке массы продуктов разложения, полученных термообработкой прямо и обратно осажденных гидроксидов, составили, соответственно:

$$100 \% - 35,4 \% = 64,6 \%$$

и

$$100 \% - 34 \% = 66 \%$$

Если бы на третьем участке проходило разложение брусита, то массы продуктов разложения на втором участке были бы, соответственно:

$$64,6 / (100 - 30,9) \cdot 100 \% = 93,5 \%$$

и

$$66 / (100 - 30,9) \cdot 100 \% = 95,5 \%$$

А они составляют:

$$100 \% - 7,5 \% = 92,5 \%$$

и

$$100 \% - 5,7 \% = 94,3 \%$$

т.е. на 0,9 % и 1,2 % меньше.

Следовательно, на втором участке прошло не только удаление адсорбционной влаги, но и разложение части брусита, которое и привело к образованию аморфной фазы. Потеря массы небольшая, а площадь «галло» на дифрактограммах (а значит и содержание фазы) соизмерима с площадью основной рентгеновской линии брусита (таблица). Тогда аморфную фазу можно условно охарактеризовать формулой $MgO \cdot (1-x)H_2O$.

Оценки с учетом данных РФА показывают, что значения x находятся в пределах $0,06 \leq x \leq 0,12$.

Термообработанный при 400 °С осадок состоит из оксида магния и аморфной фазы. В интервале температур 360 – 560 °С отмечаются эндоэффект на кривой ДТА и потери массы на кривой ТГ. Эти факты указывают на то, что термообработка при 400 °С привела к разложению брусита до кристаллического оксида магния, а аморфной фазы $MgO \cdot (1-x)H_2O$ – до аморфного оксида. Если бы разложилась только одна из фаз, например брусит, то потери массы были бы существенно меньше.

Результаты термического анализа (рис. 1) и РФА (рис. 2, рис. 3, таблица) показывают, что термическое разложение гидроксидов магния, полученных как прямым, так и обратным осаждением, проходит с разложением и образованием тех же фаз (брусита, аморфного гидроксида, аморфного и кристаллического оксидов магния) в близких интервалах температур.

Отличие заключается в существенном различии размеров ОКР оксида магния при соответствующих температурах термообработки (таблица).

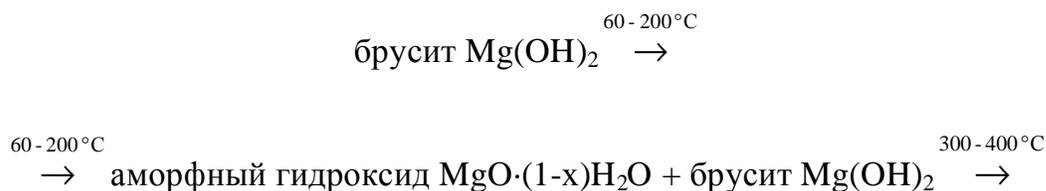
Таким образом, как прямым, так и обратным осаждением получен гидроксид магния, представленный бруситом со средним размером ОКР 23 – 27 нм. В результате термообработки при 200 °С начался процесс термического разложения части брусита с образованием аморфного гидроксида $MgO \cdot (1-x)H_2O$. При температуре термообработки 300 °С эти процессы получили дальнейшее развитие.

Общеизвестно, что при термическом разложении брусита образуется оксид магния с кубической структурой.

Образовавшийся аморфный гидроксид $MgO \cdot (1-x)H_2O$ очевидно и является предшественником аморфного оксида магния, формирующегося при более высоких температурах.

Повышение температуры до 400 °С привело к завершению разложения брусита и аморфного гидроксида $MgO \cdot (1-x)H_2O$ до кристаллического и аморфного оксидов магния соответственно.

Обобщая вышеизложенные результаты, построим схему эволюции фазового состава гидроксида магния, полученного прямым и обратным осаждением, при термическом разложении:



300 - 400 °C

→ аморфный MgO + кристаллический MgO.

Однако, термическое разложение брусита, полученного обратным осаждением, приводит к получению оксида магния со средним размером ОКР (7 – 10 нм) в 4 раза меньшим, чем при разложении брусита, полученного прямым осаждением (28 – 38 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Из растворов нитрата, хлорида или сульфата магния осаждением аммиаком или гидроксидом натрия получают гидроксид магния $Mg(OH)_2$ [1 – 6, 13].

При осаждении (рН раствора 8,6 – 10,9) формируется только гидроксид магния $Mg(OH)_2$ со структурой брусита.

С повышением температуры брусит разлагается до оксида магния.

Температура этого превращения зависит от чистоты образца и составляет 309 °C [2, 4], 312 °C [6], 325 °C [1, 3, 5] или 405 – 410 °C [13].

По нашим данным разложение начинается при 360 °C.

При этом в интервале температур от комнатной до температуры термического разложения существует только один гидроксид магния $Mg(OH)_2$ со структурой брусита [1 – 6].

Оксиды магния MgO и Mg_4O_3 с кубической структурой образуются в результате термического разложения гидроксида [5].

Наши результаты свидетельствуют о том, что в температурном интервале 200 – 360 °C совместно с бруситом сосуществует аморфный гидроксид магния с предполагаемой формулой $MgO \cdot (1-x)H_2O$.

При температурах 400, 500 и 600 °C (выше температуры термического разложения) сосуществуют аморфный и кристаллический оксиды магния.

Известно, что методом осаждения получают порошки оксида магния с эллипсоидальной формой частиц размерами 50 нм [1], игольчатых – с диаметром 20 – 30 нм и длиной 300 – 400 нм [2], неправильной формы – 20 нм [3], 35 – 65 нм [4] и 20 – 30 нм [5, 6]. Полученный оксид магния имел кубическую структуру. Присутствие аморфного оксида магния не отмечалось.

При гомогенном осаждении и последующем термическом разложении на поверхности частиц порошка $BaTiO_3$ получили слой аморфного оксида магния толщиной 10 нм [7].

Его кристаллизация проходила в интервале температур 600 – 700 °C. Образование аморфного оксида магния было обусловлено малыми размерами

осажденных частиц.

Можно предположить, что у полученных нами осадков в интервале температур 100 – 200 °С поверхностные слои частиц брусита начали термически разлагаться с образованием частиц аморфного гидроксида $MgO \cdot (1-x)H_2O$, который в последующем при температурах 300 – 400 °С разложился до аморфного оксида магния.

Возможно, последовательно образовавшиеся аморфный гидроксид $MgO \cdot (1-x)H_2O$ и аморфный оксид магния при термическом разложении брусита, полученного обратным осаждением, способствовали синтезу магний-алюминиевой шпинели при относительно низких температурах 300 – 500 °С [8]. Именно обратно осажденный гидроксид магния при термическом разложении позволил получить порошковую смесь аморфного и кристаллического оксида магния с наименьшим (7 – 10 нм) размером ОКР.

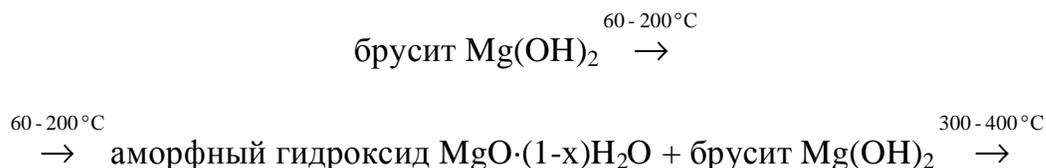
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Гидроксид магния, полученный из раствора азотно-кислого магния прямым и обратным осаждением, по данным РФА является бруситом $Mg(OH)_2$.

Впервые установлено, что термообработка в интервале температур 60 – 200 °С приводит к термическому разложению части брусита (вероятно, поверхностных слоев частиц) и образованию аморфного гидроксида магния с предполагаемой формулой $MgO \cdot (1-x)H_2O$.

В интервале температур 300 – 400 °С наряду с термическим разложением брусита до кристаллического оксида магния происходит разложение аморфного гидроксида $MgO \cdot (1-x)H_2O$ до аморфного оксида.

При термическом разложении происходит разрушение частиц гидроксида магния (25 – 27 нм), полученного обратным осаждением, до оксида со средним размером ОКР 7 – 10 нм.

Проведенный комплекс исследований позволил установить, что с повышением температуры термообработки гидроксида магния, полученного прямым и обратным осаждением, эволюция фазового состава проходит по следующей схеме:



300-400°C

→ аморфный MgO + кристаллический MgO.

Порошки, представляющие собой смесь наноразмерных аморфного и кристаллического оксидов магния, могут быть использованы для синтеза различных соединений (магний-алюминиевой шпинели, кордиерита и т.д.) при более низких, чем традиционные температурах.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотруднику Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» Руденко Л.В. за проведение термического анализа.

Список литературы: 1. Xiaotang Lv. In situ Synthesis of Nanolamellas of Hydrophobic Magnesium Hydroxide / [Xiaotang Lv., Hari-Bala, Minggang Li at al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – V. 296. – P. 97 – 103. 2. Yun-Feng Yang. Effects of Stearic Acid on Synthesis of Magnesium Hydroxide via Direct Precipitation / [Yun-Feng Yang, Xiang-Feng Wu, Guo-Sheng Hu, Biao-Bing Wang] // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 3557 – 3560. 3. Yanyan Gao. Influence of Magnesium Source on Crystallization Behaviors of Magnesium Hydroxide / [Yanyan Gao, Haihua Wang, Yunlan Su at al.] // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 3771 – 3778. 4. Xiang-Feng Wu. Synthesis and Characterization of Superfine Magnesium Hydroxide with Monodispersity / [Xiang-Feng Wu, Guo-Sheng Hu, Biao-Bing Wang, Yun-Feng Yang] // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 457 – 461. 5. Mironyuk I.F. Magnesia Formed on Calcination of Mg(OH)₂ Prepared from Natural Bischofite / [I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, M.O. Povazhnyak at al.] // Applied Surf. Sci. – 2006. – V. 252. – P. 4071 – 4082. 6. Федоров П.П. Получение наночастиц MgO / [П.П. Федоров, Е.А. Ткаченко, С.В. Кузнецов и др.] // Неорг. мат. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 574 – 576. 7. Jae Sung Park. Preparation of MgO-coated BaTiO₃ Particles through a Surface-induced Precipitation Method / Jae Sung Park, Young Ho Han // Ceram. Internat. – 2006. – V. 32. – P. 673 – 677. 8. Габелков С.В. Эволюция фаз при низкотемпературном синтезе магний-алюминиевой шпинели / [С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев и др.] // Неорг. мат. – 2007. – Т. 43, – № 4. – С. 462 – 470. 9. Nitani N., Kuramoto K., Nakano Y. at al. Fuel Performance Evaluation of Rock-like Oxide Fuels / [N. Nitani, K. Kuramoto, Y. Nakano at al.] // J. Nucl. Mat. – 2008. – V. 376. – P. 88 – 97. 10. Ледовская Е.Г. Синтез кордиерита – минералоподобного материала для изоляции РАО / [Е.Г. Ледовская, С.В. Габелков, Р.В. Тарасов и др.] // Сб. тезисов докладов XVIII Междунар. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедения, 8 – 13 сент. 2008 г., г. Алушта, Крым, Украина. – С. 349 – 350. 11. Haeck W. Assessment of Americium and Curium Transmutation in Magnesia Based Targets in Different Spectral Zones of an Experimental Accelerator Driven System / [W. Haeck, E. Malambu, V.P. Sobolev, H.A. Abderrahim] // J. Nucl. Mat. – 2006. – V. 352. – P. 285 – 290. 12. Medvedev P.G. Thermal Conductivity and Acid Dissolution Behavior of MgO-ZrO₂ Ceramics for Use in LWR Inert Matrix Fuel / P.G. Medvedev, M.J. Lambregts, M.K. Meyer // J. Nucl. Mat. – 2006. – V. 349. – P. 167 – 177. 13. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Закономерности образования, состав, структура и свойства / В.П. Чалый. – К.: Наукова думка, 1972. – 160 с. 14. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / [Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н. Рассторгуев]. – М.: Металлургия, 1982. – С. 632.