

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

С.В. Габелков¹, Р.В. Тарасов², Н.С. Полтавцев²

¹Государственный научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности;

²ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

Исследовано термическое разложение гидроксида магния, полученного как прямым, так и обратным осаждением. В интервале температур 60...200 °С происходит термическое разложение части брусита и образование аморфного гидроксида $MgO \cdot (1-x)H_2O$. В интервале температур 300...400 °С наряду с термическим разложением брусита до кристаллического оксида магния проходит разложение аморфного гидроксида $MgO \cdot (1-x)H_2O$ до аморфного оксида. Наноразмерные реакционно-активные порошки смеси аморфного и кристаллического оксидов магния могут быть использованы для синтеза магний-алюминиевой шпинели, кордиерита и других соединений при более низких температурах, чем традиционные.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из оксида магния находит широкое практическое применение в различных отраслях промышленности в качестве конструкционных, огнеупорных, электротехнических и других материалов [1-7]. В странах, активно эксплуатирующих атомную энергетику, ведутся исследования по созданию матриц для трансмутации и геологического захоронения радионуклидов на основе различных радиационно-стойких минералоподобных фаз, в том числе MgO и двухфазной керамики $MgO-ZrO_2$ [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 (осаждением из растворов, гидролизом, гидротермальным синтезом, золь-гелем 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 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Осаждение проводили 25 % раствором гидроксида аммония NH_4OH . Использовали методы прямого и обратного осаждений. Осадки промывали дистиллированной водой. Их сушка продолжалась в течение 20...25 ч при температуре 30...40 °С. Термообработку осадков гидроксидов проводили при температурах 200, 300, 400, 500, 600 и 800 °С в течение 1 ч.

Термическое разложение гидроксидов магния исследовали методом термогравиметрического и дифференциального термического анализом 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]. Площадь рентгеновской линии считали произведение интенсивности на её ширину на полувысоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты термического анализа гидроксида магния, полученного прямым осаждением, приведены на рис. 1. На кривой ДТА обнаружено присутствие двух эндотермических и одного экзотермического эффектов. Средний и мощный эндотермические пики проявляются в интервалах температур 20...360 и 360...560 °С с минимумами при 130 и 430 °С соответственно. Слабовыраженный экзотермический эффект отмечается при температурах 560...1000 °С с максимумом при 650...850 °С.

Кривая термогравиметрического анализа (см. ТГ, рис. 1) имеет четыре участка. На первом участке в интервале температур 60...200 °С потеря массы составляет 7,5 %, на третьем (360...480 °С) – 27,9 %; на втором и четвертом участках (200...360 и 480...1000 °С соответственно) потери массы не на-

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

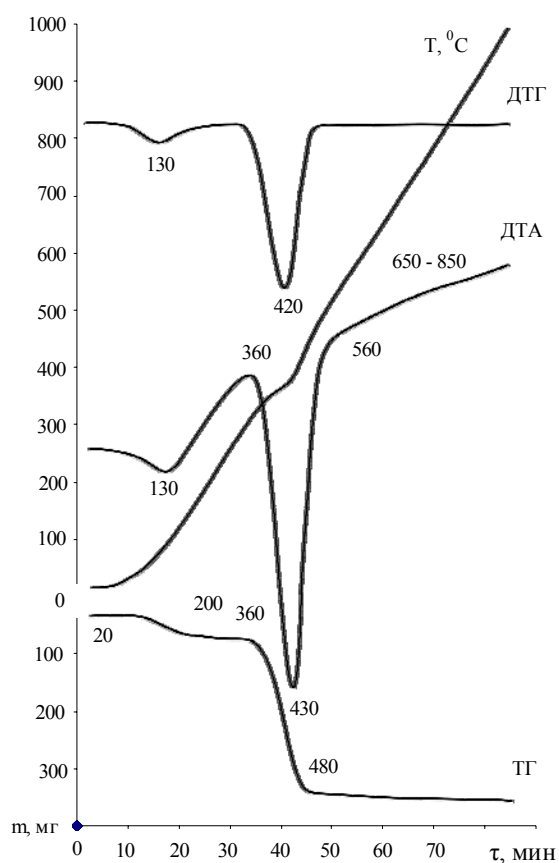


Рис. 1. Результаты термического анализа осадка гидроксида магния (прямое осаждение)

Результаты термического анализа гидроксида магния, полученного методом обратного осаждения, подобны вышеизложенным. Кривая ДТА отличается только положением минимума (420 °С) мощного эндотермического эффекта, а 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 прошедшего сушку при 30...40 °С, представлены уширенные ($0,6...1^\circ$) рентгеновские линии брусита $Mg(OH)_2$ (рис. 2, а). Линий других фаз не обнаружено. 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 $15...31^\circ$ «гало» с максимумом при $20,5^\circ$. Хотя на дифрактограмме образца, термообработанного при 400 °С, полностью отсутствуют линии брусита и появились линии оксида магния MgO, «гало» находится в том же интервале углов. Рентгеновские линии MgO также уширены, средний размер ОКР равен 28 нм. В результате термообработки при 600 °С отмечается уменьшение ширины линий MgO. Размер ОКР увеличился до 33 нм. Термообработка при 800 °С приводит к увеличению размеров ОКР до 38 нм. С увеличением температу-

ры термообработки площади «гало», характеризующего аморфную фазу, и основной рентгеновской линии MgO на дифрактограммах остаются постоянными с учетом точности измерений (см. таблицу).

Дифрактограмма гидроксида магния, полученного обратным осаждением, практически идентична таковой для гидроксида, полученного прямым осаждением. Материал является бруситом (см. рис. 2, б). 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 большую ширину ($\beta = 1,2...1,5^\circ$). Средний размер ОКР равен 7 нм. В результате термообработок при 500 и 600 °С ширина рентгеновских линий оксида магния уменьшилась до $1,2...1,3^\circ$ и до $1...1,15^\circ$, а средний размер ОКР повысился до 8,5 и до 10 нм соответственно. Площади основной рентгеновской линии MgO и «гало» также остаются постоянными с увеличением температуры термообработки.

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 этой кривой обусловлен удалением 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 $100 - 35,4 = 64,6\%$ и $100 - 34 = 66\%$ соответственно. Если бы на третьем участке проходило разложение брусита, то массы продуктов разложения на втором участке были бы $64,6/(100 - 30,9) \cdot 100\% = 93,5\%$ и $66/(100 - 30,9) \cdot 100\% = 95,5\%$ соответственно. 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 относительно небольшая, а площадь «гало» на дифрактограммах (и соответственно содержание фазы) соизмерима с площадью основной рентгеновской линии брусита (см. таблицу). 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 $0,06 \leq x \leq 0,12$.

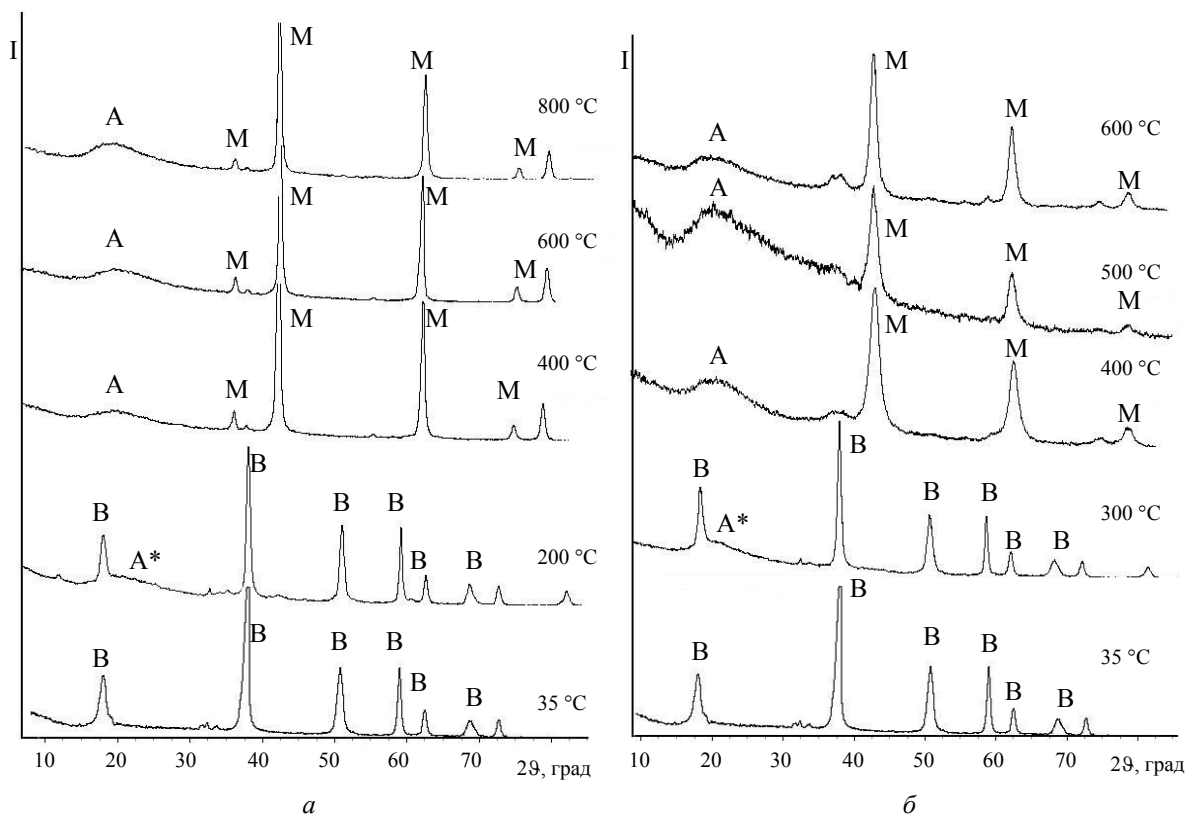


Рис. 2. Участки дифрактограмм гидроксида магния, термообработанного при температурах 30...600 °С: а - осаждение прямое, б - обратное; А – аморфный оксид магния, В – брусит $Mg(OH)_2$, М – кубический оксид магния MgO , * – аморфная фаза состава $Mg(OH)_{2-x}$

Площади основных рентгеновских линий (в том числе «гало») и размеры ОКР фаз термообработанного гидроксида магния

Осаждение	Т, °С	S, отн. ед.			D _{ОКР} , нм	
		$Mg(OH)_2$	А	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: А – аморфный MgO , * – аморфный гидроксид состава $MgO(1-x)H_2O$.
Относительная погрешность площадей рентгеновских линий составляет 11...25 %, размеров ОКР – 10...15 %.

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 $MgO(1-x)H_2O$ – до аморфного оксида. Если бы разложилась только одна из фаз, например брусита, то потери массы были бы существенно меньше.

Результаты термического анализа (см. рис. 1) и РФА (см. рис. 2, таблицу) 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 MgO при соответствующих температурах термообработки (см. таблицу).

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 $MgO(1-x)H_2O$. При температуре термообработки 300 °С эти процессы получили дальнейшее разви-

тие. 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: брусит $Mg(OH)_2$ → аморфный гидроксид $MgO \cdot (1-x)H_2O$ + брусит $Mg(OH)_2$ → 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 [2, 4], 312 [6], 325 [1, 3, 5] или 405...410 °С [13]. По нашим данным, разложение начинается при 360 °С. 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 °С совместно с бруситом сосуществует аморфный гидроксид магния с предполагаемой формулой $MgO \cdot (1-x)H_2O$. При температурах 400, 500 и 600 °С (выше температуры термического разложения) сосуществуют аморфный и кристаллический оксиды магния.

Известно, что методом осаждения получают порошки оксида магния с эллиптической формой частиц размерами 50 нм [1], игольчатой – с диаметром 20...30 нм и длиной 300...400 нм [2], неправильной формой - 20 нм [3], 35...65 нм [4] и 20...30 нм [5, 6]. Полученный оксид магния имел кубическую структуру. Присутствие аморфного MgO 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 при 600...700 °С. 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 обратное осаждение гидроксида магния при термическом разложении позволило получить порошковую смесь аморфного и кристаллического оксида магния с наименьшим (7...10 нм) размером ОКР.

ВЫВОДЫ

Гидроксид магния, полученный из раствора азотнокислого магния прямым и обратным осаждением, по данным РФА является бруситом $Mg(OH)_2$. Впервые установлено, что термообработка при температурах 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 разрушаются частицы 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: брусит $Mg(OH)_2$ → аморфный гидроксид $MgO \cdot (1-x)H_2O$ + брусит $Mg(OH)_2$ → 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 НТУ ХПИ Руденко Л.В. за проведение термического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Xiaotang, Hari-Bala, Li Minggang, et al. In situ Synthesis of Nanolamellas of Hydrophobic Magnesium Hydroxide // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007, v. 296, p. 97-103.
2. Yun-Feng Yang, Xiang-Feng Wu, Guo-Sheng Hu, Biao-Bing Wang. Effects of Stearic Acid on Synthesis of Magnesium Hydroxide via Direct Precipitation // *J. Cryst. Growth*. 2008, v. 310, p. 3557-3560.

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

Статья поступила в редакцию 27.12.2010 г.

ЕВОЛЮЦІЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПРИ ТЕРМІЧНОМУ РОЗКЛАДАННІ ГІДРОКСИДУ МАГНІЮ

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, М.С. Полтавцев

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·(1-x)H₂O. В інтервалі температур 300...400 °С поряд з термічним розкладанням бруситу до кристалічного оксиду магнію проходить розкладання аморфного гідроксиду MgO·(1-x)H₂O до аморфного оксиду. Нанорозмірні реакційно-активні порошки суміші аморфного й кристалічного оксидів магнію можуть бути використані для синтезу магній-алюмінієвої шпинелі, кордиериту й інших сполук при більш низьких температурах, ніж традиційні.

EVOLUTION OF PHASE COMPOSITION AT THERMAL DECOMPOSITION OF MAGNESIUM HYDROXIDE

S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev

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·(1-x)H₂O 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·(1-x)H₂O 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.