

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЕНИЯ АЛЮМОФOSФАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

© Э. А. Хайдаршин, У. Ш. Шаяхметов, Р. М. Халиков\*,  
И. А. Фахретдинов, А. К. Шаяхметов

Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел./факс: +7 (347) 228 62 78.

\*Email: rauf\_khalikov@mail.ru

Методом термического, рентгенофазного анализа, ИК-спектроскопии проведены исследования составов продуктов твердения композиции « $\alpha$ -оксид алюминия–фосфорная кислота» и их превращений в низкотемпературной и высокотемпературной областях взаимодействия. Комплексный термический анализ свидетельствует о сложном процессе образования фаз в композиции на основе  $\alpha$ -глинозема. Прочностные свойства алюмофосфатной композиции при нагреве определяются трансформациями полимерных, линейных и циклических мета- и полифосфатов. Для придания алюмофосфатной композиции устойчивости к атмосферному воздействию необходима термообработка в температурном интервале 700–800 °С.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -глинозем, ортофосфорная кислота, алюмофосфатные композиции, термический, рентгенофазный анализ.

Полиморфные модификации глинозема ( $Al_2O_3$ ) взаимодействуют с ортофосфатной кислотой неодинаково, что обуславливает различное поведение процессов твердения, а также последовательности и характера температурных превращений алюмофосфатных композиций на основе разнообразных форм оксида алюминия [1]. Более пассивной формой по отношению к  $H_3PO_4$  является оксид алюминия  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , который широко применяется для получения различных видов фосфатной связки и керамических материалов.

В связи с этим проведены исследования составов продуктов твердения и их превращений для системы на основе  $\alpha$ - $Al_2O_3$ - $H_3PO_4$  в низкотемпературной области взаимодействия. Нагревание образцов на дериватографе Q-1500D осуществлялось в интервале 80–400 °С со скоростью подъема температуры 2 °С/мин с часовыми выдержками при различных температурах.

Методом комплексного термического анализа (термогравиметрия ТГ, TG; дифференциальная термогравиметрия ДТГ, DTG; дифференциально-термический анализ ДТА, DTA) определены температурные области взаимодействия компонентов композиции, а рентгенофазовым и ИК-спектральным методами – фазовый состав новообразований. С учетом влияния скорости нагрева на фазовые превращения анализ микроструктуры сделан путем изучения фазового состава в зависимости от скорости нагрева образцов.

Как видно из графика (рис. 1), процесс твердения алюмофосфатной композиции с приобретением прочной структуры происходит в температурной области 120–160 °С ( $\sigma_{сж} = 1.2$  МПа) и растет до значения более 2 и 4 МПа с повышением температуры до 200 и 300 °С, соответственно.

При быстром нагреве (10 °С/мин и выше) установлено взаимодействие компонентов при темпера-

турах 40–50 °С (экзотермический эффект с максимумами при 40 и 50 °С) (рис. 2). В температурной области 110–300 °С происходит процесс дегидратации образовавшихся гидрофосфатов алюминия, а также процесс концентрирования не вступившей в реакцию ортофосфатной кислоты (эндотермические эффекты с минимумами при температурах 145 °С и 300 °С). Кривые ТГ и ДТГ подтверждают эндоэффекты, связанные с удалением свободной (120 и 170 °С) и связанной воды (200 °С). При скорости 2.5 °С/мин второй эндоэффект отсутствует.

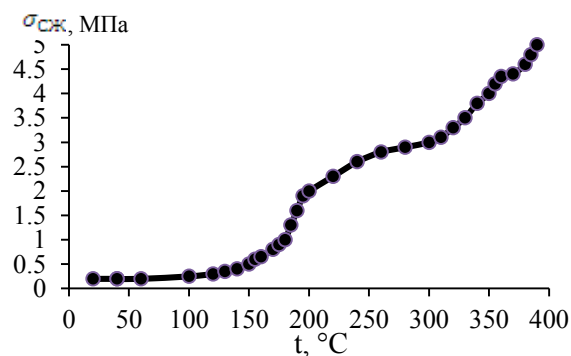
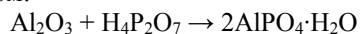


Рис. 1. Зависимость роста прочности  $\sigma_{сж}$  композиции  $\alpha$ - $Al_2O_3$ - $H_3PO_4$  от температуры

Следующая стадия дегидратации (при скорости нагрева 10 °С/мин) возникает при 250 °С (кривая ДТГ). При этой температуре частично обезвоживается однозамещенный дигидрофосфат алюминия  $Al(H_2PO_4)_3$  с образованием пирофосфата алюминия  $Al(H_2P_2O_7)_3$ .

При температурах выше 300 °С происходит взаимодействие пирофосфорной кислоты с  $\alpha$ -глиноземом:



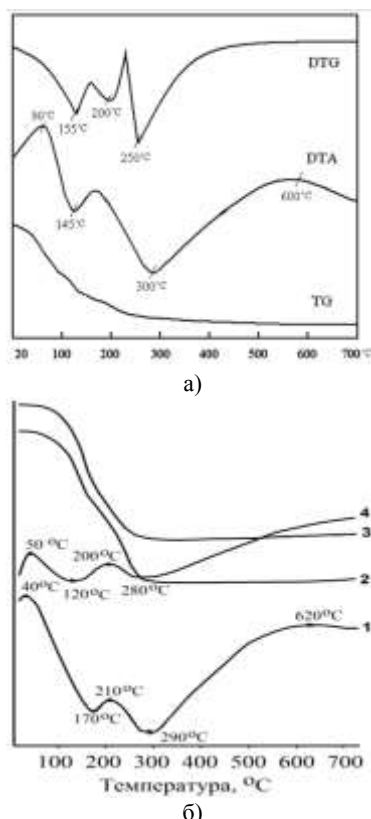
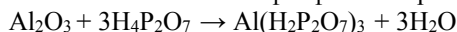


Рис. 2. Термограммы композиции оксид алюминия–фосфорная кислота: а) скорость нагрева 10 °С/мин, б) скорость нагрева 5 °С/мин (кривые 1 и 2) и 2.5 °С/мин (кривые 3 и 4).

Однако экзотермический эффект в температурной области около 400 °С связанный с этим взаимодействием наблюдается очень слабо, тогда как по данным [2] существует максимум на кривой ДТА при 370 °С, который свидетельствует о сильном экзотермическом эффекте, несмотря на одновременный процесс дегидратации. Такой эффект возможен при взаимодействии пирофосфорной кислоты с  $\alpha$ -глиноземом.

Потеря веса, регистрируемая до 730 °С по данным авторов той же работы [2], а также последующие термические эффекты свидетельствующие об образовании кислых алюмофосфатов по реакции:



Потеря веса при температурах до 400 °С объясняется удалением освободившейся при результате приведенной выше реакция влаги. Однако, при проведении термического анализа с большим объемом навески обнаруживается дегидратация (обезвоживания) до высоких температур (700 °С). Можно предположить, что происходящие после 300 °С равномерное уменьшение веса связано с образованием метафосфата алюминия, сопровождающиеся с удалением небольшого количества  $\text{P}_2\text{O}_5$ . На это указывает перегиб на кривой ДТА в области 610–670 °С, сопровождающийся небольшой потерей веса, характеризующий процесс образования метафосфата

алюминия  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  вследствие разложения  $\text{Al}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$ .

При медленном нагревании (5 и 2.5 °С/мин) начало взаимодействия компонентов слабо фиксируется, т.е. экзотермический эффект при температурах 80–100 °С нивелируется эндоэффектом, связанный с удалением несвязанной влаги, процесс дегидратации заканчивается в основном к 300 °С. Слабый экзотермический эффект, обнаруженный при температурах около 400 °С, отсутствует вообще.

Для композиции до 160 °С увеличение прочности при твердении, как видно из рис. 1, несущественно, несмотря на то, что при температурах более 120 °С в ней, по данным рентгенофазового анализа, образуется некоторое количество кристаллов кристобалитовой формы ортофосфата алюминия и варисцита. Значительное повышение прочности системы наблюдается при температуре выше 160 °С. Композиция затвердевает с приобретением дополнительной прочности при температурах 200–250 °С. Затвердевание смеси в интервале температур 200–250 °С сопровождается интенсивным ее обезвоживанием (потеря веса до 9.3%) и, очевидно, вызвано дегидратацией гидроалюмофосфатов. Дегидратация после 300 °С менее интенсивна, что свидетельствует о преимущественно связанном характере молекул воды.

Несмотря на то, что твердение композиции при 110–140 °С неполное, данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии в образцах, кроме  $\alpha$ -глинозема, других кристаллических фаз. Например, происходит образование водных форм ортофосфата алюминия  $2\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{AlPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . После 160 °С происходит «схватывание» системы, обнаружены ортофосфат алюминия кристобалитовой формы и  $\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . После выдержки при температуре 200 °С композиция твердеет, рентгенофазовым анализом обнаружены присутствие тех же фаз, что после 160 °С.

После нагрева 300 °С в композиции  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  присутствуют гидрофосфаты и безводный ортофосфат алюминия, а также аморфное стекловидное вещество. После 500 °С композиция содержит  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  и тридимитовой и кристобалитовой форм  $\text{AlPO}_4$ . На всем протяжении термической обработки в композиции присутствует  $\alpha$ -глинозем.

Результаты термического анализа показывают, что скорость нагрева композиции существенно влияет на характер процессов взаимодействия компонентов и фазовые превращения. Такое заключение подтверждается данными рентгенофазового анализа (исследования проводили на дифрактометре «ДРОН 3») композиции  $\alpha$ -глинозем–фосфорная кислота нагреваемой со скоростью 2.5 °С/мин. После 300 °С максимумы рентгенограмм 0.413; 0.291; 0.253; 0.216; 0.126 нм и 0.428; 0.337 и 0.164 нм относятся кристобалитовой и берлинитовой формам  $\text{AlPO}_4$ . Линии 0.544; 0.423; 0.279; 0.261 нм относятся к гидратным формам ортофосфата  $2\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Мало-

интенсивные линии 0.771 и 0.367 нм свидетельствуют о присутствии однозамещенного дигидрофосфата алюмофосфата –  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ .

После термообработки образца при 600 °С в нем присутствуют  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  формы В (0.490; 0.646; 0.513; 0.383; 0.377; 0.288; 0.281; 0.231 нм), а также  $\text{AlPO}_4$  берлинитовой и кристобалитовой форм (0.184; 0.164 и 0.413; 0.291; 0.164 нм). Это свидетельствует о том, что при большой скорости нагрева смеси имеет место неполное взаимодействие ортофосфатной кислоты и  $\alpha$ -глинозема, что приводит к образованию не только гидратных форм фосфатов типа  $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , но и  $\text{Al}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$  в процессе дегидратации которого образуется метафосфат алюминия формы В.

Рентгенофазовый анализ образцов модельного (эталонного) состава  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  после температурных обработок указывает (рис. 3) на новообразование фаз. На всех рентгенограммах алюмофосфатной композиции присутствуют линии основных компонентов (3.477, 2.548, 2.378, 2.083, 1.738, 1.601, 1.545, 1.403, 1.373 нм) и новых фосфатных образований с пиками (4.250, 3.177, 3.008, 2.798; 4.055; 4.372, 3.881, 3.338, 3.008, 2.866 нм).

Исходя из этих данных можно заключить, что при медленном нагреве происходит полная дегидратация композиции при температуре 350 °С. Однако установлено, что композиция регидратирует, хотя и в незначительной степени.

Процесс регидратации вызван образованием новой кристаллической фазы – гидратной формы фосфата алюминия. Количество этой новой фазы при более высоких температурах все же достаточно для определения ее рентгенофазовым анализом, который фиксирует в пробах смесь  $3\text{AlPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и

$2\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Наличие этих соединений после нагревания композиции при температурах выше 300 °С возможно в результате поглощения влаги гигроскопичным безводным ортофосфатом алюминия формы Д.

Кроме того, данные ИК-спектроскопии (рис. 4) свидетельствуют о полной дегидратации при температурах до 350 °С композиции на основе  $\alpha$ -глинозема при медленном нагреве. ИК-спектроскопическое исследование композиции на основе  $\alpha$ -глинозема дало возможность определить конец процесса его дегидратации при нагреве. Как деформационные ( $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ ), так и валентные колебания ОН-групп в области частот  $3375\text{--}3623\text{ см}^{-1}$ , указывающие на присутствие в исследуемом веществе молекул воды, исчезают на спектре образца, термообработанного при нагреве до 350 °С.

На основании анализа результатов исследований и других работ [3, 4] можно сделать следующее заключение. Алюмофосфатные композиции относятся к группе вяжущих систем полимеризационно-поликонденсационного твердения, и их свойства определяются свойствами систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ . Установлено, что в композициях в зависимости от скорости нагрева и количества первоначально введенного количества фосфорной кислоты при низких температурах (начиная с 20 °С) образуются:

1) первоначально гидроалюмофосфаты, содержащие гидратную влагу с общей формулой  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которые дегидратируют при температурах ниже 200 °С с образованием  $\text{AlPO}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  и варисцита. Однако при нагреве, скорость дегидратации этих соединений сильно зависит от скорости нагрева и размеров образца.

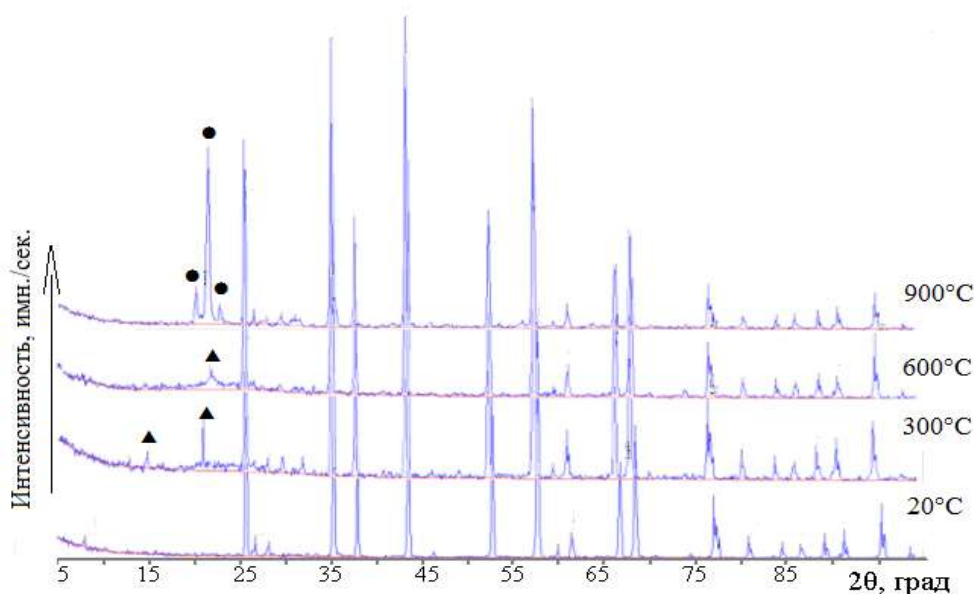


Рис. 3. Рентгенограммы эталонного образца алюмофосфатной композиции после термообработки.

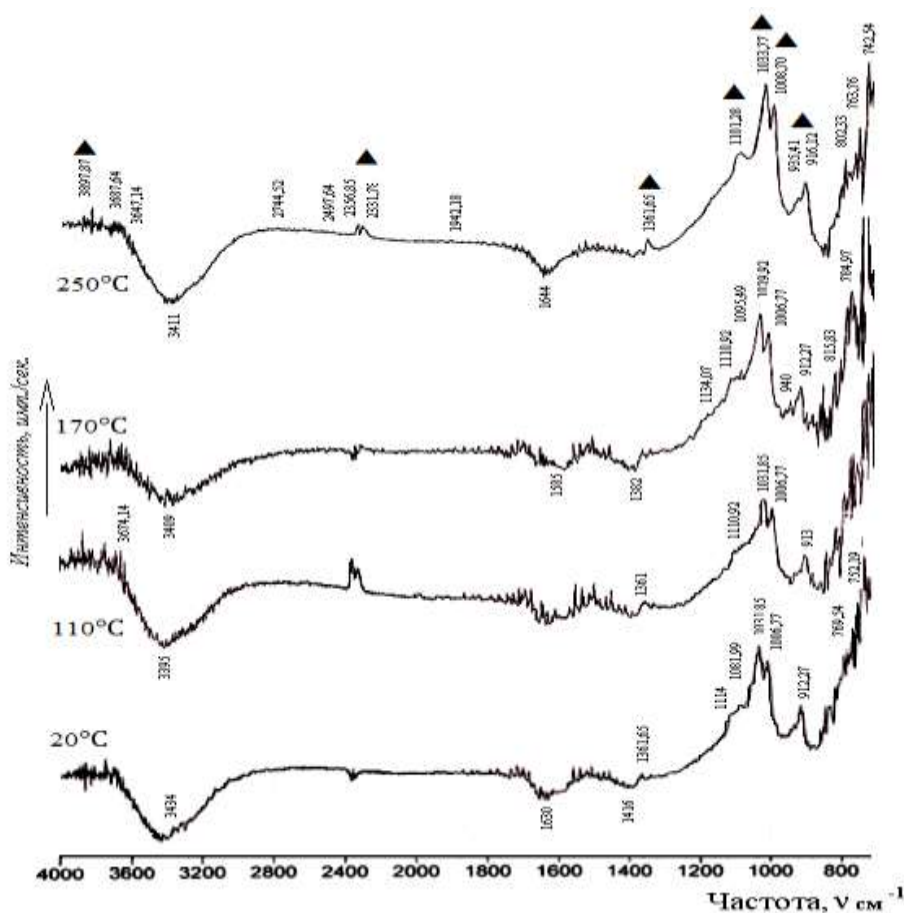


Рис. 4. ИК-спектры алюмофосфатов после термообработки.

2) гидро- и дигидроалюмофосфаты, содержащие конституционную воду. Они растворяются в присутствующей в композиции свободной воде с образованием вязких, клейких растворов.

Дигидро- и гидрофосфаты в композициях  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  образуют полимерные формы реакцией поликонденсации с кольцевыми, цепными и разветвленными структурами фосфатов. В каждом случае формирования структуры композиции тип микроструктуры полимера зависит от характера соединения тетраэдров  $\text{PO}_4$  и определяет значение когезионной прочности композиции. Прочностные свойства алюмофосфатной композиции при нагреве определяются устойчивостью полимерных, линейных и циклических мета- и полифосфатов [5].

Итак, твердение алюмофосфатной композиции на основе  $\alpha$ -глинозема объясняется возникновением и развитием кристаллизационной структуры, связанной с образованием гидроалюмофосфатов и последующим их обезвоживанием. Для образования прочной структуры материала композиции важно обеспечить равномерное удаление влаги при его твердении. Алюмофосфатные композиции на основе  $\alpha$ -оксида алюминия, термообработанных при температурах до 300–450 °С, при хранении на воз-

духе теряют прочность. Это явление вызвано присутствием в композициях гидрофосфатов алюминия и свободной пирофосфорной кислоты, которая в атмосферной среде превращается в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [6, 7].

Следовательно, для перевода алюмофосфатной композиции в устойчивое к атмосферному воздействию состояние и наиболее высокие значения прочности, независимо от технологических параметров получения, необходима термообработка материалов в интервале 700–800 °С.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Халиков Р. М., Шаяхметов У. Ш., Галяутдинов А. Г. Химия и структура композиций на основе фосфатов. Уфа: РИЦ БашГУ, 2012. 162 с.
2. Новые цементы. / Под ред. А. А. Пашенко. Киев: Будівельник, 1978. 220 с.
3. Lyon I. E., Fox T. N., Lynos I. W. // J. Amer. Cer. Soc. 1965. V.49. N.7. P.661–665.
4. D'Yvoire F. B. // Bull. Soc. Chim. France. 1961. P.1762–1766.
5. Шаяхметов У. Ш., Усманов С. М., Мурзакова А. Р. и др. Технология экструзии наноструктурированных керамических масс на вакуумном поршень-прессе // Вестник Башкирского университета. 2014. Т.19. №1. С.348–352.
6. Wagh A. Chemical bonded phosphate ceramics. Amsterdam et al.: Elsevier, 2004. 284 p.
7. Будников П. П., Хорошавин Л. Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М.: Металлургия, 1971. 192 с.

Поступила в редакцию 21.12.2015.

## PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF HARDENING OF ALUMINOPHOSPHATE COMPOSITION

© E. A. Khaydarshin, U. Sh. Shayakhmetov, R. M. Khalikov\*, I. A. Fakhretdinov, A. K. Shayakhmetov

*Bashkir State University  
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (347) 228 62 78.*

*\*Email: rauf\_khalikov@mail.ru*

Various forms of aluminum oxide ( $Al_2O_3$ ) interact differently with phosphoric acid, which causes differences in curing processes, as well as the nature and sequence of thermal transformations aluminophosphate compositions. In this regard, the compositions of hardening products and their transformation systems based on  $\alpha-Al_2O_3-H_3PO_4$  in conditions of heating were studied. The methods of thermal analysis: thermogravimetry (TG); differential thermogravimetry (DTG); differential thermal analysis (DTA) were applied to determine the temperature field of interaction between the components of the composition, and X-ray and IR spectroscopic methods to determine the phase composition of the new structures. Taking into account the influence of the heating rate on phase transformation, the consideration of the microstructure is made by examining the phase composition, depending on the heating rate of the samples. The hardening products of compositions of  $\alpha$ -aluminum oxide–phosphoric acid and their transformations in low and high-temperature areas of interaction were studied by thermal and X-ray phase analyses. Integrated thermal analysis shows the complex process of the formation of phases in compositions based on  $\alpha$ -alumina. Solid structures appear in the process of aluminophosphate compositions hardening in the temperature range of 120–160 °C. Mechanical properties of aluminophosphate compositions are determined by heating transformations на polymer, linear and cyclic meta- and polyphosphates. To impart weather resistance for aluminophosphate compositions it is necessary to provide heat treatment in the temperature range of 700–800 °C.

**Keywords:**  *$\alpha$ -alumina, phosphoric acid, aluminophosphate composition, thermal, X-ray analysis.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin\_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Khalikov R. M., Shayakhmetov U. Sh., Galyautdinov A. G. *Khimiya i struktura kompozitsii na osnove fosfatov* [Chemistry and structure of compositions based on phosphates]. Ufa: RITs BashGU, 2012.
2. *Novye tsementy* [New cements]. Ed. A. A. Pashchenko. Kiev: Budivel'nik, 1978.
3. Lyon I. E., Fox T. N., Lynos I. W. *J. Amer. Cer. Soc.* 1965. V.49. N.7. P.661–665.
4. D'Yvoire F. B. *Bull. Soc. Chim. France.* 1961. P.1762–1766.
5. Shayakhmetov U. Sh., Usmanov S. M., Murzakova A. R. i dr. *Tekhnologiya ekstruzii nanostrukturirovannykh keramicheskikh mass na vakuunom porshen'-presse.* Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2014. Vol. 19. No. 1. Pp. 348–352.
6. Wagh A. *Chemical bonded phosphate ceramics.* Amsterdam et al.: Elsevier, 2004.
7. Budnikov P. P., Khoroshavin L. B. *Ogneupornye betony na fosfatnykh svyazkakh* [Refractory concretes on phosphate ligaments]. Moscow: Metallurgiya, 1971.

*Received 21.12.2015.*