

УДК 544.01: 666.3

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ НАГРЕВЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ «ГЛИНОЗЕМ–ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА»

© А. У. Шаяхметов, Э. А. Хайдаршин, Р. М. Халиков\*,  
З. Б. Латыпова, М. Г. Хисматуллин

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

Тел./факс: +7 (347) 228 62 78.

\*Email: rauf\_khalikov@mail.ru

*Изучены процессы структурообразования в алюмофосфатных композициях при нагреве. Рассмотрены зависимости усиления прочности нанокмозитов от концентрации дисперсной фазы, от площади удельной поверхности оксида алюминия, концентрации кислоты и других характеристик. Схема протекания реакции, их последовательность зависят от скорости нагрева, рН среды (молярного соотношения  $Al_2O_3:P_2O_5$ ), удельной поверхности и степени активности глинозема. Результаты хроматографического анализа показывают, что в составе алюмофосфатов при нагреве до 1250 °С в течение 1 часа содержится только ортофосфат-ионы. Образование коагуляционной структуры в огнеупорных материалах на основе композиции глинозем-фосфорная кислота возможно при определенной концентрации структурообразующих элементов. Структурообразующими элементами алюмофосфатной формовочной массы являются частицы  $\alpha$ -глинозема, фосфат-анионы и вода. Твердение алюмофосфатной композиции на основе  $\alpha$ -глинозема корректно объясняется возникновением кристаллизационной наноструктуры, связанной с образованием гидроалюмофосфатов и последующим их обезвоживанием.*

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -оксид алюминия, ортофосфорная кислота, структурообразование фаз, нагревание, прочность при сжатии.

Широкое использование огнеупорных керамических материалов на базе оксида алюминия  $Al_2O_3$  обусловлено их многофункциональностью, доступностью сырья (алюмосиликаты являются одними из доминирующих минералов литосферы). Безводная форма чистого глинозема существует в нескольких полиморфных модификациях, из устойчивы  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Применение в безобжиговой технологии фосфатных вяжущих дает возможность формирования прочной структуры при более низких температурах. В настоящее время уникальные свойства алюмофосфатных нанокмозитов в производстве используются мало, т.к. недостаточно исследованы сложнейшие процессы образования микроструктуры [1].

Поэтому цель данной работы – анализ структурообразовательных процессов в гетерогенных системах  $Al_2O_3$ – $H_3PO_4$  при нагревании.

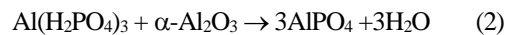
Твердение и температурные превращения алюмофосфатной композиции на основе  $\alpha$ -глинозема зависят от соотношения оксидов  $x = P_2O_5/Al_2O_3$ , скорости подъема температуры при термообработке. При нагреве со скоростью 2.5 °/мин схема термических превращений композиции на основе  $Al_2O_3$  (площадь удельной поверхности  $S = 6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и 85%  $H_3PO_4$  отличается от схемы термических превращений той же системы при нагреве со скоростью 5 °/мин [2].

Реакцию фосфорной кислоты с  $\alpha$ -глиноземом в интервале температур 100–300 °С можно рассматривать как процесс [3], при котором ионы  $Al^{3+}$  растворяются в  $H_3PO_4$ . Процесс протекает ступенчато, путем «транспортировки» фосфат-анионов к поверхности, реакции на разделе фаз и удаления продуктов от поверхности. Первоначально образуется (100–

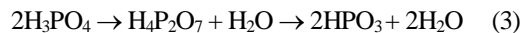
120 °С) растворимый однозамещенный дигидрофосфат алюминия по уравнению:



Однозамещенный фосфат вновь реагирует с  $\alpha$ -глиноземом:



В то же время при температурах выше 150 °С ортофосфорная кислота переходит в пиро- и метафосфоры:



Следовательно, при непрерывном нагреве избыток глинозема взаимодействует при температурах выше 150 °С с пирофосфорной, ортофосфорной и метафосфорной кислотами. В реальных условиях процессы взаимодействия компонентов в алюмофосфатной композиции являются неравновесными, поэтому схема протекания реакции, их последовательность и многообразие зависят от скорости нагрева, рН среды (молярного соотношения  $Al_2O_3:P_2O_5$ ), удельной поверхности и степени активности глинозема.

На рентгенограммах (рентгенофазовый анализ проводили на аппарате ДРОН-4–07), снятых после нагрева до 600, 1020 и 1300 °С содержатся широкие и интенсивные полосы при углах  $2\theta$  менее 15 градусов, что свидетельствует о наличии в составе значительного количества стеклофазы. При температурах 1020 и 1300 °С на рентгенограммах содержатся линии  $Al(PO_3)_3$  и  $AlPO_4^-$  (формы С): 4.06; 3.16; 2.87; 2.51; 1.95; 1.54 Å (рис. 1), интенсивность которых значительно выше после термообработки при 1500 °С.

При непрерывном нагреве со скоростью более 10°/мин вновь образованные фосфаты алюминия могут остаться рентгенаморфными до 1000 °С, только

при температуре 1100 °С и выше на рентгенограммах проявляются линии  $AlPO_4$ , а в интервале 1100–1250 °С еще и линии  $Al(PO_3)_3$ . Однако, кинетика процесса показывает, что после одночасовой выдержки на воздухе при 600 °С рентгенографически обнаруживаются  $AlPO_4 \cdot 1.5H_2O - 3.30 \text{ \AA}$ ,  $Al(PO_3)_3 (B) - 5.50; 3.76 \text{ \AA}$ ; после 900 °С на рентгенограммах содержатся очень слабые линии  $AlPO_4$  и  $Al(PO_3)_3$ .

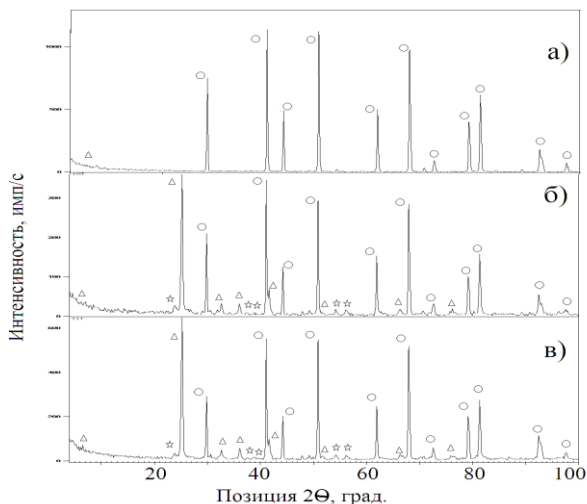


Рис. 1. Рентгенограммы: а) α-глинозем; б) глинозем + фосфатное связующее при термообработке 1300 °С; в) глинозем + фосфатное связующее при термообработке 1400 °С (○ –  $Al_2O_3$ ; Δ –  $AlPO_4$ ; \* –  $Al(PO_3)_3$ ).

Результаты изучения композиции  $\alpha-Al_2O_3-H_3PO_4$  (твердая Т: жидкая Ж фазы =2:1) при нагревании [4], можно представить в виде схемы (рис. 2).

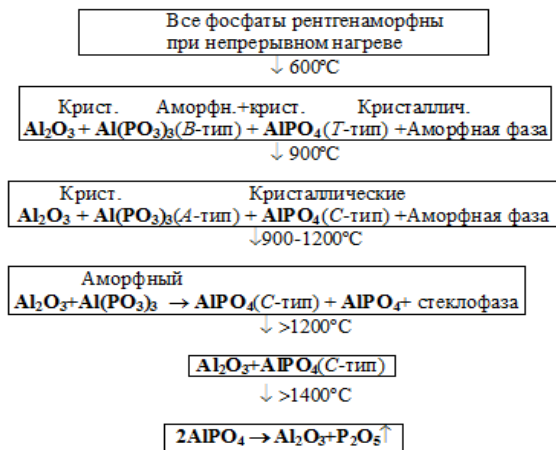


Рис. 2. Схема основных термических превращений в системе  $\alpha-Al_2O_3-H_3PO_4$  (Т:Ж=2:1).

Данные хроматографического анализа [5] показывают (рис. 3), что при 210 °С в составе алюмофосфатной композиции содержатся орто- и пирофосфаты, а при 360 °С кроме того еще и олигомерные поли- и метафосфаты. Состав фосфат-анионов наиболее сложный при 600 °С, по мере дальнейшего

повышения температуры, количество видов фосфат-анионов уменьшается; однако метафосфат-анионы, наряду с орто- и пироформами обнаруживаются до 1000 °С. На хроматограммах проб, прокаленных в течение 1 часа при 1250 °С, содержится пятно только ортофосфат-иона.

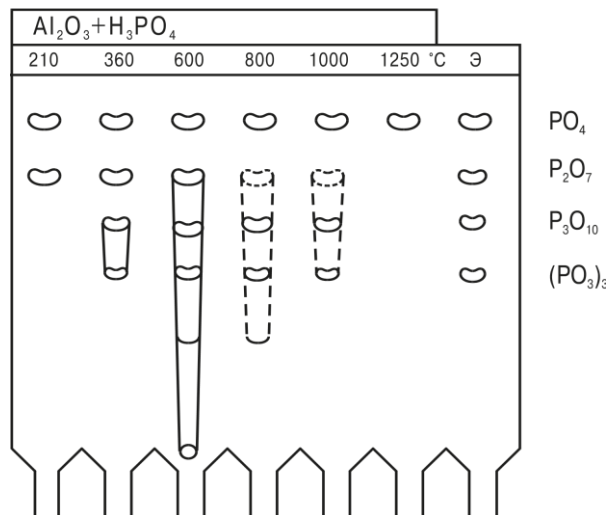


Рис. 3. Хроматограммы композиции  $\alpha-Al_2O_3-H_3PO_4$  (Т:Ж=2:1) (термообработка от 210 до 1250 °С).

Образование коагуляционной структуры в огнеупорных материалах на основе композиции глинозем-ортофосфорная кислота возможно при определенной концентрации структурообразующих элементов – критической концентрации структурообразования (ККС). Структурообразующими элементами исследуемой алюмофосфатной формовочной массы являются частицы α-глинозема, отличающиеся строением и формой при разном гранулометрическом составе и фосфатные анионы и вода. Деформационные свойства концентрированных коагуляционных структур, определяемые величиной сил межмолекулярного взаимодействия в системе, зависят от числа контактов частиц и схем их сцепления.

С увеличением количества дисперсной фазы в начале (от 40%) наблюдается незначительный рост пластической прочности исследуемой системы (рис. 4). В этот период благодаря наличию контактов между структурообразующими элементами происходит образование коагуляционной сетки. В дальнейшем наблюдается значительное упрочнение смеси за счет дополнительного количества структурообразующих элементов, которые как бы наполняют и усиливают образованную пространственную коагуляционную сетку, о чем свидетельствует резкое увеличение предельных значений прочности.

При концентрации структурообразующих элементов меньше ККС алюмофосфатные формовочные смеси достаточно подвижны, но седиментационно неустойчивы. С увеличением количества дисперсной фазы выше критического значения формовочные смеси из тонкомолотого оксида алюминия становятся малоподвижными; пластичность им

можно придать другими технологическими способами в процессе формования.

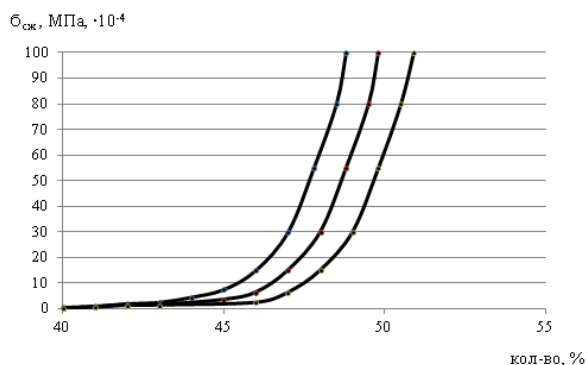


Рис. 4. Зависимость прочности твердения от концентрации дисперсной фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в формовочных смесях.

С увеличением дисперсности глинозема его суспензии в ортофосфорной кислоте становятся более подвижными, значение предельного напряжения прочности понижается. Это можно объяснить уменьшением числа контактов между твердыми микрочастицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в дисперсионной среде. Зависимость, приведенная на рис. 5, характеризует изменение пластической прочности суспензии  $\alpha$ -глинозема в 80% ортофосфорной кислоте.

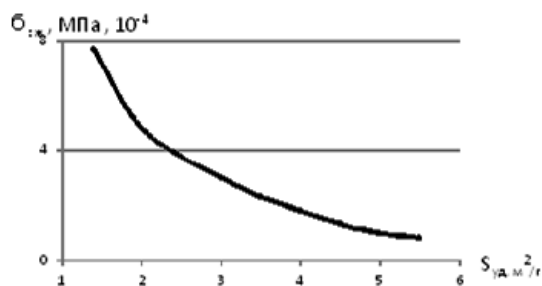


Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии формовочной смеси от площади удельной поверхности  $\alpha$ -глинозема.

Данные о кинетике твердения при комнатной температуре системы  $\alpha$ -оксид алюминия–фосфорная кислота независимо от количества и дисперсности порошка, концентрации кислоты и времени выдержки показывает, что композиция не упрочняется (рис. 6). Это подтверждает то, что композиции на основе неактивных форм глинозема, как правило, отвердевают при нагревании.

В связи с этим практический интерес представлял изучение структурообразования системы в процессе нагрева. Исследуемые суспензии цилиндрических формах нагревали в сушильном шкафу при скорости подъема температуры  $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . После определенного времени выдержки в шкафу образцы охлаждали в эксикаторе и затем определяли их пластическую прочность.

Для суспензии  $\alpha$ -глинозема в 80% ортофосфорной кислоте в течение 320 мин до  $180\text{ }^\circ\text{C}$  увеличение пластической прочности незначительно, несмотря на

то что при температурах более  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в ней, по данным рентгенофазового анализа, образуется некоторое количество кристаллов кристобалитовой формы ортофосфата алюминия и варисцита. Значительное повышение предела прочности системы наблюдается при температуре выше  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Затвердевание смеси в интервале температур  $200\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается интенсивным ее обезвоживанием и, очевидно, вызвано дегидратацией гидроалюмофосфатов.

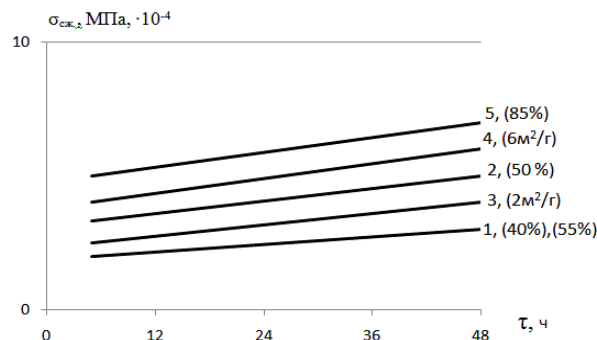


Рис. 6. Кинетика твердения системы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{H}_3\text{PO}_4$  в зависимости от количества (1, 2), дисперсности (3, 4) глинозема и концентрации кислоты (1, 5).

При скорости подъема температуры  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  характер структурообразования композиционной суспензии несколько иной. В интервале  $100\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается не увеличение, а некоторое уменьшение значений пластической прочности (рис. 7), что объясняется вспучиванием смеси за счет интенсивного влагоудаления. Количество воды, удаляющейся в интервале температур  $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ , в этом случае несколько больше, чем при медленном нагревании.

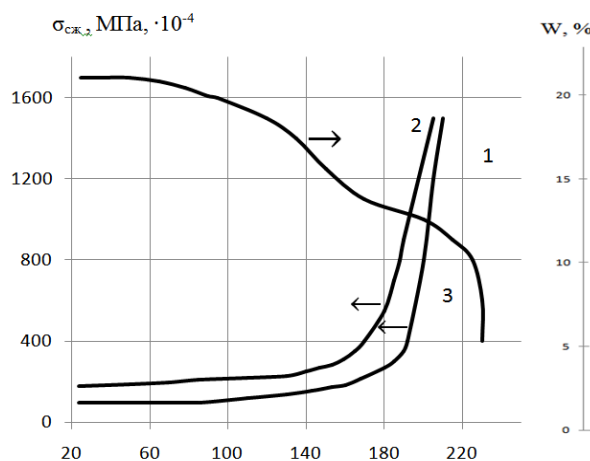


Рис. 7. Структурообразование композиции  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{H}_3\text{PO}_4$ , при дисперсности  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $2\text{ м}^2/\text{г}$  (1) и  $6\text{ м}^2/\text{г}$  (2) и влажности  $2\text{ м}^2/\text{г}$  (3).

Дегидратация после  $200\text{ }^\circ\text{C}$  менее интенсивна, что свидетельствует о преимущественно связанном характере влаги в затвердевшей композиции. 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 наноструктуры композиции важно обеспечить равномерное удаление влаги при твердении.

Рассмотренные процессы трансформаций фаз и структурообразования, а также физико-механические характеристики затвердевшей композиции оказывают определенное влияние на формирование свойств при нагреве формовочных масс алюмофосфатов. Свойства формовочных смесей представляют интерес и в технологическом плане как определяющие способ конструирования изделий [6, 7].

Примером может служить производство профилированных изделий из формовочных масс на основе  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  с использованием различных наполнителей в виде корунда, муллитокорунда, муллита и алюмосиликатов, а также модифицирующих добавок в виде огнеупорной глины и бентонита. В технологическом плане ортофосфорная кислота может быть заменена на алюмохромофосфатное связующее. В общем случае, такие формовочные алюмофосфатные массы можно характеризовать как совокупность полидисперсных частиц (тонкодисперсный порошок оксида алюминия, в сочетании с крупнозернистыми наполнителями), окруженных оболочками диффузионного слоя различной толщины. Выпускаемые промышленностью дисперсии (порошки) оксида алюминия содержат более 80% частиц с радиусом  $> 2$  мкм, поэтому система глинозем-ортофосфорная кислота относится к микрогетерогенным, грубодисперсным системам [8]. Используемый в работе молотый глинозем с удельной поверхностью не менее  $2 \text{ м}^2/\text{г}$  также обладает свойством седиментационной неустойчивостью.

В области создания композиционных огнеупоров наибольшую актуальность приобрели композиты, свойства которых во многом определяются адгезионным взаимодействием матрицы с наполнителем на границе их раздела. Адгезия между микрочастицами  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмофосфатной связки обуславливает формирование в системе агрегатов нанокластерного типа. Образовавшиеся кластеры, в свою очередь, могут образовывать фрактальную наноструктуру [9]. Механическая прочность алюмофосфатов зависит от чрезвычайно большого числа физико-химических и технологических факторов, но основным показателем, определяющим прочность

системы в целом, является прочность кристаллической наноструктуры. Такие же закономерности наблюдаются и при структурообразовании других материалов [10, 11].

Результаты исследований структурообразования алюмофосфатных композиций при нагреве и исследования физико-технических характеристик в температурном интервале до  $1600^\circ\text{C}$  легли в основу производства корундовых, муллитокорундовых, муллитовых алюмосиликатных трубчатых изделий по безобжиговой технологии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шаяхметов У. Ш., Фахретдинов И. А., Халиков Р. М. и др. Процесс формирования профессиональных компетенций у бакалавров-материаловедов в области термостойких наноструктурированных композитов // Вестник Башкирск. ун-та. 2014. Т. 19. №1. С. 248–252.
2. Новые цементы / Под редакцией А. А. Пашенко. Киев: Будівельник. 1978. 220 с.
3. Тимашев В. В., Володина С. Н. К вопросу о химизме процессов твердения и структурообразования алюмофосфатного цемента // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1983. Вып. 128. С. 134–143.
4. Карпинос Д. М., Михашук Е. П., Амиров Р. А., Шаяхметов У. Ш. Физико-химические процессы, протекающие в нитридных и оксинитридных композициях на фосфатных связующих при нагревании // Порошковая металлургия. 1982. №5. С. 50–54.
5. Shayachmetov U., Dranca I. Use of method of thermal analyses in studying ceramic materials on the basis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  and inorganic binders // J. Thermal Anal. Cal. 2001. V. 64. P. 1153–1161.
6. Gonzalez F. J., Halorman J. W. Reaction of orthophosphoric acid with several forms of aluminum oxide // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1980. V. 59. N. 7. P. 727–731.
7. Шаяхметов У. Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. Уфа: РИЦ «Старая Уфа», 2001. 176 с.
8. Оксидная керамика: Спекание и ползучесть. / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 584 с.
9. Халиков Р. М., Шаяхметов А. К., Хайдаршин Э. А. и др. Фрактальная интерпретация структурообразования корундовой безобжиговой нанокерамики // Материалы I Междунар. конф. «Новые технологии в материаловедении». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. С. 282–285.
10. Хасанов М. Ф., Лагьпова З. Б., Халиков Р. М. Влияние термодинамических факторов на самосборку наноструктур макромолекул // В мире научных открытий. 2010. №4–10. С. 8–9.
11. Шаяхметов А. У., Мустафин А. Г., Массалимов И. А. Особенности термического разложения оксида, пероксида, гидроксида и карбоната кальция // Вестник Башкирск. ун-та. 2011. Т. 16. №1. С. 29–32.

*Поступила в редакцию 21.12.2015 г.*

*После доработки – 02.03.2016 г.*

## STRUCTURE FORMATION DURING HEATING AND PROPERTIES OF THE COMPOSITION OF ALUMINA-PHOSPHORIC ACID

© U. Sh. Shayakhmetov, E. A. Khaydarshin, R. M. Khalikov\*,  
Z. B. Latypova, M. G. Khismatullin

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

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

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

In the article the processes of structure formation in the aluminophosphate compositions when heated are studied. Dependences of stiffening of nanocomposites from the dispersed phase concentration, the specific surface area of the  $\alpha$ -alumina, the concentration of acid and from other characteristics are considered. Reaction scheme, step sequence depend on the heating rate, pH of the medium (the molar ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ ), specific surface area and the degree of activity of alumina. The results of the chromatographic analysis showed that the composition of aluminophosphates when heated to 1250 °C for 1 hour contained only orthophosphate ions. At a certain concentration of the structural elements in refractory materials based on composition alumina–phosphoric acid a coagulation structures may form. The structural elements for aluminophosphate molding material are particles of  $\alpha$ -alumina, phosphate anions and water. Hardening of aluminophosphate compositions based on  $\alpha$ -alumina can be properly explained by the occurrence of crystallization nanostructure associated with the formation of hydroaluminophosphates and subsequent dehydration.

**Keywords:**  *$\alpha$ -alumina, phosphoric acid, gelation phase, heating, compressive strength.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

### REFERENCES

1. Shayakhmetov U. Sh., Fakhretdinov I. A., Khalikov R. M. i dr. Protseess formirovaniya professional'nykh kompetentsii u bakalavrov-materialovedov v oblasti termostoikikh nanostrukturirovannykh kompozitov. Vestnik Bashkirsk. un-ta. 2014. T. 19. No. 1. Pp. 248–252.
2. Novye tsementy [New types of cement] / Pod redaktsiei A. A. Pashchenko. Kiev: Budivel'nik. 1978.
3. Timashev V. V., Volodina S. N. Trudy MKhTI im. D. I. Mendeleeva. 1983. No. 128. Pp. 134–143.
4. Karpinos D. M., Mikhashchuk E. P., Amirov R. A., Shayakhmetov U. Sh. Poroshkovaya metallurgiya. 1982. No. 5. Pp. 50–54.
5. Shayakhmetov U., Dranca I. J. Thermal Anal. Cal. 2001. Vol. 64. Pp. 1153–1161.
6. Gonzalez F. J., Halorman J. W. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1980. Vol. 59. N. 7. Pp. 727–731.
7. Shayakhmetov U. Sh. Fosfatnye kompozitsionnye materialy i opyt ikh primeneniya [Phosphate composite materials and their practical application]. Ufa: RITs «Staraya Ufa», 2001.
8. Oksidnaya keramika: Spekanie i polzuchest' [Oxide ceramics: sintering and creep]. / V. S. Bakunov, A. V. Belyakov, E. S. Lukin, U. Sh. Shayakhmetov. Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2007.
9. Khalikov R. M., Shayakhmetov A. K., Khaidarshin E. A. i dr. Fraktal'naya interpretatsiya strukturoobrazovaniya korundovoi bezobzhigovoi nanokeramiki. Materialy I Mezhdunar. konf. «Novye tekhnologii v materialovedenii». – Ufa: RITs BashGU, 2015. Pp. 282–285.
10. Khasanov M. F., Latypova Z. B., Khalikov R. M. V mire nauchnykh otkrytii. 2010. No. 4–10. Pp. 8–9.
11. Shayakhmetov A. U., Mustafin A. G., Massalimov I. A. Vestnik Bashkirsk. un-ta. 2011. Vol. 16. No. 1. Pp. 29–32.

*Received 21.12.2015.*

*Revised 02.03.2016.*