

Кинетика твердения при нагреве алюмофосфатных композиций

У. Ш. Шаяхметов, И. А. Фахретдинов, Р. М. Халиков*,
В. С. Третьякова

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

**Email: rauf_khalikov@mail.ru*

Изучена кинетика твердения огнеупорного состава на основе оксида алюминия и фосфорной кислоты в интервале температур 50–150 °С. Скорость упрочнения алюмофосфатов при нагревании связана с поликонденсацией и корректно интерпретируется агрегацией фрактальных кластеров.

Ключевые слова: алюмофосфаты, твердение, огнеупорные композиты.

Уникальная способность алюмофосфатных связующих формировать твердофазные структуры со многими классами наполнителей: оксидами, алюмосиликатами и др. по безобжиговой технологии используется в производстве огнеупорных изделий [1, 2]. В работах по исследованию и получению термостойких композитов на фосфатных связках недостаточно изучены физико-химические процессы, описывающие кинетику формирования структуры при низких температурах, которые необходимы для создания технологии производства профилированных керамических изделий.

Цель данного краткого сообщения – изучение кинетики упрочнения алюмофосфатных нанокерамических композиций $Al_2O_3-H_3PO_4$ в производстве огнеупорных изделий.

Исследованы составы на основе корунда $\alpha-Al_2O_3$ размерами фракций 40+60 мкм и алюмофосфатов. Нагревание образцов осуществлялось при температурах 50–150 °С со скоростью подъема температуры 5 °С/минут. Изучение кинетики твердения состава на основе оксида алюминия и фосфорной кислоты в интервале температур 50–150 °С показывает (рис. 1), что при температурах до 80 °С слабое упрочнение происходит в течение первых двух часов и прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ составляет не более 0.4 МПа, что недостаточно для формирования профилированных изделий на данном этапе технологического процесса их изготовления.

При более высоких температурах (90 °С и выше) значение прочности нанокерамики после 2 часов достигает величины более 1 МПа, что достаточно для выполнения технологических операций (транспортировки, механической и дальнейшей термической обработки).

Для конструирования фосфатных вяжущих первостепенное значение имеет кинетический фактор, т.к. кинетика реакций определяет не только характер отверждения (при

комнатной температуре или нагреве), но и возможность использования композиций в качестве огнеупорных материалов. Полиморфные модификации оксида алюминия по отношению к фосфорной кислоте ведут себя различно, что вызывает отличия в процессах кинетики твердения.

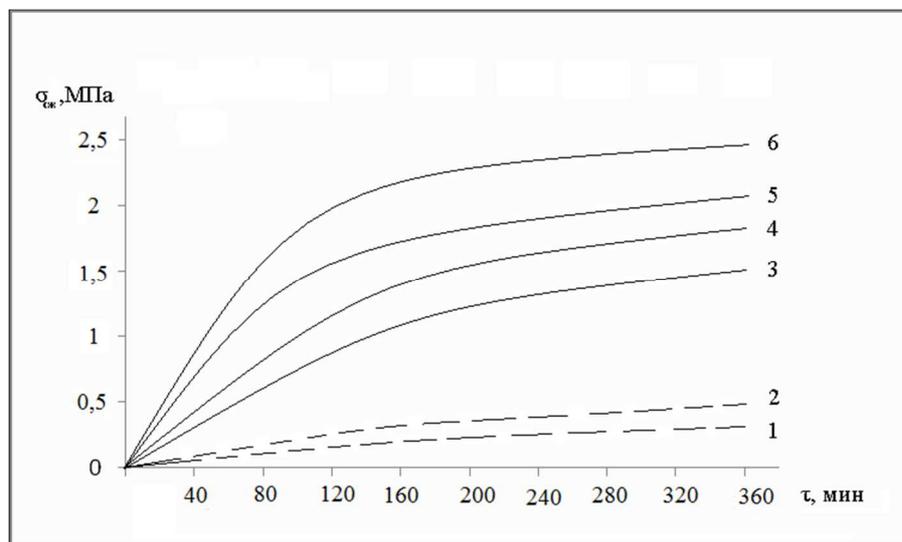


Рис. 1. Кинетика упрочнения керамической массы на основе корунда и алюмофосфатов при различных температурах нагрева (1–50, 2–70, 3–90, 4–110, 5–130, 6–150°C).

Алюмофосфатные связки представляют собой коллоидные растворы алюмофосфатов, полученные в результате взаимодействия глинозема Al_2O_3 с 70–85% ортофосфорной кислотой. Механизм твердения композиций $Al_2O_3-H_3PO_4$ основан на физико-химических процессах синтеза полимерных гидрофосфатов алюминия, которые образуют прочные адгезионные связи с поверхностью корундовых микрочастиц. Критерием, определяющим возможность получения термостойких композиций, является соразмерность интенсивности химического взаимодействия компонентов с процессами структурообразования [3, 4].

Кинетика твердения алюмофосфатных вяжущих зависит также от технологических факторов: тонкомолотый электрокорунд медленно взаимодействует с ортофосфорной кислотой уже при комнатной температуре с образованием растворимых в воде кислых фосфатов алюминия, количество которых в течение времени увеличивается. Твердение композиций с алюмофосфатными связками обуславливается образованием полиморфных фосфатов, полимеризацией и поликонденсацией [5, 6] при их нагревании, а также образованием нерастворимых фосфатов при взаимодействии с оксидами огнеупорных наполнителей. Дегидратация и кристаллизация образовавшихся алюмофосфатов заканчиваются в интервале повышенных температур 700–800°C.

Повышенная вязкость и адгезия к различным материалам обусловлено формированием в композициях агрегированных макромолекул алюмогидрофосфатов, в которых взаимодействие между ионами алюминия и ортофосфатными группами ведут к образованию кластерных наноструктур. При достаточно высокой концентрации олигомерных структур в фосфатной наноконпозиции наступает мицеллообразование – переход системы в коллоидное состояние. При этом начинается агрегация длинноцепочечных электролитов в заряженные частицы – мицеллы (содержащие до 50–100 олигомеров), причем с увеличением ионной силы раствора молекулярная масса растет.

Наиболее важным технологическим свойством алюмофосфатных связок в производстве огнеупоров является способность к твердению, а сложнейшие процессы кинетики упрочнения корректно объясняются [7] в рамках фрактальной концепции (рис. 2):

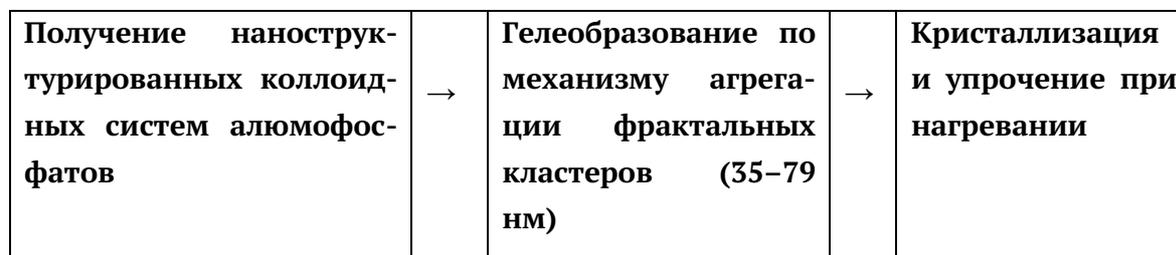


Рис. 2. Фрактальная интерпретация кинетики твердения при нагревании алюмофосфатов.

Таким образом, установлено, что прочностные свойства и кинетика твердения алюмофосфатной керамики при нагревании определяются трансформациями полимерных гидрофосфатов. При температуре нагрева выше 90°C значение прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ алюмофосфатной композиции достигает необходимой технологической величины.

Литература

1. Бакунов В. С., Халиков Р. М., Шаяхметов А. У., Хайдаршин Э. А., Шаяхметов А. К. Твердение алюмофосфатной композиции при нагреве // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. №3. С.24–27.
2. Хайдаршин Э. А., Шаяхметов У. Ш., Халиков Р. М., Фахретдинов И. А., Шаяхметов А. К. Физико-химические особенности твердения алюмофосфатной композиции // Вестник Башкирского университета. 2016. Т.21. №1. С.27–31.
3. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб: РИА «Квинтет», 2008. 260 с.
4. Халиков Р. М., Шаяхметов У. Ш., Галяутдинов А. Г. Химия и структура композиций на основе фосфатов. Уфа: РИЦ БашГУ, 2012. 162 с.

5. Журавлева П. Л., Китаева Н. С., Ширякина Ю. М., Новикова А. А. Исследование термических превращений алюмофосфатного связующего и композиций на его основе с различными наполнителями // Журнал прикладной химии. 2016. Т.89. №3. С.312–320.
6. Wagh A. Chemical bonded phosphate ceramics. Amsterdam et al.: Elsevier, 2004. 284 p.
7. Третьякова В. С., Шаяхметов Р. У., Хайдаршин Э. А., Чудинов В. В., Халиков Р. М. Термостойкие наноструктурированные керамические покрытия на основе неорганических связей // Сб. материалов Междунар. конф. "Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (УМЗНМ)-2014, 6–10 октября 2014 г.". Уфа: ИПСМ, 2014. С.207.

Статья рекомендована к печати кафедрой инженерной физики и физики материалов БашГУ
(канд. физ.-мат. наук, доц. А. В. Захаров)

The kinetics of hardening by heating alumophosphate composition

U. Sh. Shayakhmetov, I. A. Fakhretdinov, R. M. Khalikov*,
V. S. Tretyakova

Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: rauf_khalikov@mail.ru*

The kinetics of hardening refractory composition based on aluminum oxide and phosphoric acid in the range of temperatures 50–150 °C. The speed of hardening by heating aluminophosphates associated with polycondensation and correctly interpreted the aggregation of fractal clusters.

Keywords: alumophosphate, hardening, refractory composites.