

УДК 666.949

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЛМОХРОМФОСФАТНОГО
СВЯЗУЩЕГО ПРИ НАГРЕВАНИИ

Т.Е.Голдар, М.И.Кузьменков, В.В.Печковский

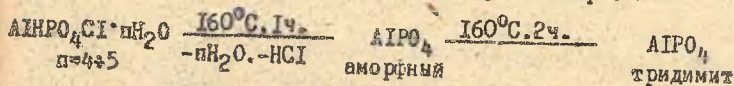
Альмофосфатные связующие, стабильные при молярном отношении $P_2O_5 : Al_2O_3 \geq 3$, при нагревании претерпевают ряд сложных химических превращений с выделением пятиоксида фосфора в газовую фазу. Введение в состав фосфатного связующего анионов хлора позволяет получить устойчивые в течение длительного времени растворы связующего с молярным отношением $P_2O_5 : Al_2O_3 = 1$ [1]. Огнеупорные материалы на их основе обладают значительной прочностью и просты в изготовлении. Ранее были исследованы различные способы синтеза алмохлорфосфатного связующего и изучены его физико-химические свойства [2].

В данной работе изучен процесс термического разложения хлорфосфата алюминия (ХФА) с использованием комплекса физико-химических методов анализа. Установлено, что разложение $AlHPO_4Cl \cdot nH_2O$, где $n = 4+5$, сопровождается двумя эндозффектами с минимумами при 110 и 160 °С, отчетливо регистрируемыми на кривой ДТГ. Природа этих эндозффектов обусловлена потерей массы вследствие удаления 4-5 молей воды при 110 °С и 1 моля HCl при 160 °С.

Выдержка кристаллического образца ХФА при 160 °С в течение одного часа приводит его к полной аморфизации, что подтверждается данными РФА и ИК-спектроскопии. При выдержке образца в течение двух часов при этой температуре происходит реорганизация аморфного продукта с образованием кристаллического безводного ортофосфата алюминия модификации тридимита. Этот вывод основывается на данных РФА, а также химического анализа и бумажной хроматографии и подтверждается данными ИКС. На ИК-спектрах продуктов термообработки ХФА наблюдается исчезновение полос валентных и деформационных колебаний воды и низкочастотного сдвига полосы νOH , указывающего на образование прочных водородных связей. Вместо широкой полосы с максимумами при 1080, 1145 и 1235 cm^{-1} , соответствующей

взлетным колебаниями PO_4^{3-} и δ PОН в исходном ХФА, на ИК-спектре продукта его термообработки при 160°C в течение 2 часов регистрируется узкая полоса большой интенсивности с максимумом при 1130 см^{-1} , что свидетельствует о повышении симметрии фосфатного аниона AlPO_4 (тридимит).

На основании анализа приведенных данных механизм термических превращений ХФА можно представить следующим образом:



Образование термически стабильного AlPO_4 (тридимит) в качестве единственного конечного продукта термических превращений ХФА при нагревании до 160°C с достаточной длительностью выдержки при этой температуре делает возможным создание на его основе различных жаростойких материалов. Значительную прочность материалы, приготовленные отливкой в форму, приобретают после термообработки при 200°C ($\sigma_{\text{ск.}}$ до 60 МПа). Залывочные компаунды, приготовленные с использованием алюмохлорфосфатного связующего и корунда, имеют удовлетворительные электрические показатели ($\rho_{\text{л}} = 4,4 \cdot 10^6\text{ Ом}\cdot\text{м}$ при 800°C) и могут использоваться при рабочих температурах до 1600°C . При более высоких температурах происходит разложение AlPO_4 на Al_2O_3 и P_2O_5 , однако целостность изделий обеспечивается в результате вторичного "керамического" спекания.

Литература

1. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Голдар Т.Е. и др. Способ получения фосфатного связующего. Авт. свид. СССР № 715541. Б.И., 1980, № 6.
2. Печковский В.В., Кузьменков М.И., Голдар Т.Е., Кириллова Н.М. Синтез и исследование хлорфосфатов алюминия, магния и хрома. В кн.: Физико-химические исследования фосфатов. - Л., 1981, ч. 2, с. 299-300.