



УДК 546;546.185;666.76;666.3-184

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ МАГНИЙ-ФОСФАТНЫХ И КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Н. С. АПАНАСЕВИЧ¹⁾, К. Н. ЛАПКО^{1),2)}, А. Н. КУДЛАШ²⁾, А. А. СОКОЛ²⁾,
Ю. Д. КЛЯВЛИН²⁾, К. В. ВИШНЕВСКИЙ³⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Разработаны и исследованы термостойкие композиционные материалы на основе твердых магний-фосфатных, кальций-фосфатных, а также смешанных кальций-магний-фосфатных связующих, изучены термические и фазовые превращения, определены прочностные характеристики композитов в диапазоне температур 20–1000 °С. Показано, что полученные фосфатные композиты обладают высокими прочностными свойствами (прочность при сжатии достигает 120–130 МПа) и имеют высокую термическую стабильность в интервале температур

Образец цитирования:

Апанасевич НС, Лапко КН, Кудлаш АН, Сокол АА, Клявлин ЮД, Вишневский КВ. Получение и исследование термостойких композитов на основе твердых магний-фосфатных и кальций-фосфатных связующих. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:50–61. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-50-61>

For citation:

Apanasevich NS, Lapko KN, Kudlash AN, Sokal AA, Kliaulin YuD, Vishnevskii KV. Preparation and study of thermostable composites based on solid magnesium phosphate and calcium phosphate binders. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;2:50–61. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-50-61>

Авторы:

Наталья Сергеевна Апанасевич – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Константин Николаевич Лапко – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред¹⁾, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории неорганической и общей химии кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Александр Николаевич Кудлаш – старший преподаватель кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета.

Алексей Анатольевич Сокол – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории неорганической и общей химии кафедры неорганической химии химического факультета.

Юрий Дмитриевич Клявлин – студент химического факультета. Научный руководитель – К. Н. Лапко.

Константин Викторович Вишневский – кандидат технических наук, доцент; директор Республиканского научно-практического центра нефтехимических технологий и производств.

Authors:

Natalia S. Apanasevich, junior researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

natalia_apanasevich@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0848-9678>

Konstantin N. Lapko, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems^a and leading researcher at the laboratory for inorganic and general chemistry, department of inorganic chemistry, faculty of chemistry^b.

lapkokn@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-3148-2976>

Alexander N. Kudlash, senior lecturer at the department of general chemistry and methods of teaching chemistry, faculty of chemistry.

kudlash@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0001-6794-7424>

Aliaksei A. Sokal, junior researcher at the laboratory for inorganic and general chemistry, department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sokolaa@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0001-6768-0264>

Yury D. Kliaulin, student at the faculty of chemistry.

klyvlin_y@mail.ru

Konstantin V. Vishnevskii, PhD (engineering), docent; director of the Republican Scientific and Practical Center for Petrochemical Technologies and Production.

vik@belstu.by
<https://orcid.org/0000-0002-1720-2229>





до 1000 °С. Малая потеря массы исследованных композитов (не более 10 %) и отсутствие значительных термоэффектов свидетельствуют о перспективности их использования в качестве термостойкой матрицы для получения функциональных композиционных материалов.

Ключевые слова: термостойкие композиты; твердые фосфатные связующие; магний-фосфатное связующее; кальций-фосфатное связующее; смешанные кальций-магний-фосфатные связующие; оксид алюминия; нитрид алюминия; доломит.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.07.2 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия»).

PREPARATION AND STUDY OF THERMOSTABLE COMPOSITES BASED ON SOLID MAGNESIUM PHOSPHATE AND CALCIUM PHOSPHATE BINDERS

*N. S. APANASEVICH^a, K. N. LAPKO^{a, b}, A. N. KUDLASH^b, A. A. SOKAL^b,
Yu. D. KLIAULIN^b, K. V. VISHNEVSKII^c*

^a*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

^b*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

^c*Belarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus*

Corresponding author: A. N. Kudlash (kudlash@bsu.by)

Thermostable composite materials based on solid magnesium phosphate and calcium phosphate, as well as hybrid calcium magnesium phosphate binders have been developed and investigated. Thermal and phase transformations of the phosphate composites have been studied. Strength characteristics of composite materials have been determined in the temperature range of 20–1000 °C. It is shown that the obtained phosphate composites have high strength properties (compressive strength reaches 120–130 MPa) and are characterised by high thermal stability in the temperature range up to 1000 °C. The low weight loss of the studied composites (no more than 10 %) and the absence of significant thermal effects indicate that they are promising for use as a thermostable matrix for obtaining functional composite materials.

Keywords: thermostable composites; solid phosphate binders; magnesium phosphate binder; calcium phosphate binder; hybrid calcium magnesium phosphate binders; aluminum oxide; aluminum nitride; dolomite.

Acknowledgements. Authors gratefully acknowledge the financial support of the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.07.2 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry»).

Введение

На современном этапе развития науки и технологии весьма актуальны исследования по разработке фосфатных композиционных материалов (КМ) с регулируемыми свойствами [1–9]. Среди большого разнообразия этих композитов особый интерес представляют термостойкие материалы на основе неорганических фосфатных связующих [10–12]. Данный тип КМ выгодно отличается от остальных долговечностью и возможностью использования в широком интервале температур (от –200 до +2000 °С). Кроме того, производство подобных композитов является безотходным и не требует сложного технологического оборудования.

С применением фосфатных связующих получают такие термостойкие КМ, как теплоизолирующие и огнезащитные покрытия, клеевые композиции, текстолиты, огнеупорные материалы (футеровки, бетоны), безобжиговая керамика, краски, компаунды и т. д. [13–17].

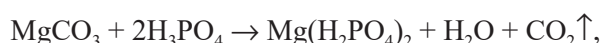
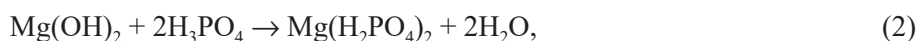
Для изготовления термостойких композитов в настоящее время широко используют жидкие фосфатные связующие. Однако при этом возникают определенные трудности: жидкие связующие, как правило, неустойчивы при хранении, постепенно в растворах происходят процессы кристаллизации, приводящие к значительному усложнению технологических операций при их применении. В связи с этим в современном материаловедении достаточно актуальным становится поиск более эффективных методов и технологий изготовления фосфатных композитов.



Переход на твердые фосфатные связующие (по аналогии с технологией сухих строительных смесей) значительно упрощает и совершенствует процесс изготовления термостойких фосфатных материалов. При производстве КМ указанная технология обладает рядом преимуществ, так как в результате увеличиваются сроки хранения и использования смесей, снижается материалоемкость работ, в процессе подготовки сырья обеспечиваются соблюдение строго оптимизированного фракционного состава исходных компонентов и точное их дозирование [18–20].

Обычно фосфатные связующие представляют собой растворы фосфатов металлов, чаще дигидрофосфатов, получаемых нейтрализацией кислоты с помощью оксидов и гидроксидов или растворением реактивных фосфатов в воде [14].

Так, например, магний-фосфатное связующее (МФС) получают в результате реакций растворения оксида, гидроксида, карбоната или основного карбоната магния в ортофосфорной кислоте в соответствии со следующими уравнениями [14; 21]:



В результате синтеза образуются прозрачные вязкие растворы с хорошей клеящей способностью и стабильностью до 5 сут, после этого времени начинаются процессы медленной кристаллизации [14]. Магний-фосфатное связующее представляет собой водный раствор однозамещенного фосфата магния ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) [14; 16].

Кальций-фосфатное связующее (КФС) получают при взаимодействии гидроксида или карбоната кальция с ортофосфорной кислотой:



а также растворением в воде выпускаемого промышленностью дигидрофосфата кальция [15; 22].

Кальций-фосфатное связующее представляет собой водный раствор однозамещенного фосфата кальция ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) [23].

В работах [18–20] было показано, что замена жидких фосфатных связующих на твердые приводит к улучшению функциональных характеристик материалов, полученных с их применением. Твердые связующие являются стабильными при хранении, композиты на их основе имеют высокие эксплуатационные свойства [24; 25].

Среди твердых фосфатных связующих наибольший интерес представляют дигидрофосфаты магния и кальция. Следует отметить, что в качестве твердых МФС может быть использован как безводный дигидрофосфат магния ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), так и его кристаллогидраты состава $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [26], в качестве твердых КФС – безводный дигидрофосфат кальция ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) и его кристаллогидрат состава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [22; 26].

Публикации по применению твердых МФС и КФС немногочисленны. Работы, в которых для получения термостойких КМ используют твердые смешанные кальций-магний-фосфатные связующие (КМФС), отсутствуют. Применение природного минерала доломита, являющегося доступным кальций- и магнийсодержащим сырьем в Республике Беларусь, для производства смешанных связующих позволит уменьшить стоимость конечного продукта.

Цель работы – получение и исследование твердых фосфатных связующих, разработка и изучение составов термостойких композитов на их основе для создания материалов различного функционального назначения.

Материалы и методы исследования

В работе использовали следующие реактивы: корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; электрокорунд, фракция – F1000, $d_{\text{частиц}} = 2\text{--}10$ мкм) (АО «РУСАЛ Бокситогорский глинозем», Россия), нитрид алюминия (AlN) Grade A ($d_{\text{частиц}} = 0,01\text{--}0,10$ мкм) (ООО «Плазма, керамика, технология», Латвия), оксид магния (MgO) марки «ч. д. а.» (ЗАО «Пять океанов», Беларусь), гидроксид магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) марки «ч. д. а.» (завод «Красный химик», Россия), гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) марки «ч. д. а.» (АО «Вектон», Россия), карбонат



кальция (CaCO_3) (ЗАО «Пять океанов»), ортофосфорную кислоту (H_3PO_4) марки «х. ч.» (ООО «Химреактивкомплект», Беларусь), доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$; доломит тонкодисперсный для бетонов и строительных растворов ДТ-1 (СТБ 2060-2010)) (ОАО «Доломит», Беларусь).

Синтез МФС и КФС проводили путем добавления при непрерывном перемешивании суспензии MgO или $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ или CaCO_3) в охлажденные до $0-5^\circ\text{C}$ растворы концентрированной ортофосфорной кислоты (массовая доля (w) $\text{H}_3\text{PO}_4 - 85\%$), взятые в стехиометрическом соотношении. Затем реакционную смесь нагревали до 100°C в течение 1 ч. Получение МФС описывается уравнениями химических реакций (1) и (2), КФС – уравнениями (3) и (4).

В результате синтеза МФС образовался вязкий раствор, который закристаллизовался через 3–5 сут при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы были отделены от раствора и промыты ацетоном. В процессе синтеза КФС образования гомогенной системы не происходило, в итоге получилась высоковязкая суспензия, которая закристаллизовалась в течение 3–5 сут.

Синтезированные МФС и КФС после высушивания на воздухе (при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности 75–85 %) измельчали до порошкообразного состояния и использовали в сухом виде для получения на их основе КМ. Установлено, что твердые фосфатные связующие являются негигроскопичными и имеют неограниченный срок годности при соблюдении соответствующих условий хранения.

Смешанные КМФС были синтезированы с применением как исходного доломита, так и доломита, предварительно термообработанного (ТО) до 1000°C в целях уменьшения газообразования в процессе синтеза связующего, вызванного выделением CO_2 . Получение КМФС осуществляли путем добавления при непрерывном перемешивании водной суспензии доломита в концентрированную ортофосфорную кислоту ($w = 85\%$), взятую в стехиометрическом соотношении. Затем реакционную смесь нагревали до 100°C , синтез вели до прекращения выделения газа (около 2 ч). В результате образовывались высоковязкие суспензии.

Наполнитель для фосфатных композитов получали смешиванием порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN в массовом соотношении 9 : 1 [18; 24].

Образцы термостойких КМ на основе твердых фосфатных связующих изготовлены путем тщательного перетирания в ступке наполнителя и твердого связующего с последующим добавлением необходимого количества воды. Полученную однородную смесь просеивали и прессовали в форме цилиндров диаметром 10 мм и высотой 9–10 мм. Удельное давление прессования образцов составляло 160 МПа. После отверждения композитов на воздухе в течение 2 сут была проведена их термообработка в воздушной атмосфере в печи SNOL (*Umega*, Литва) со скоростью нагревания $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 200°C , $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале $200-300^\circ\text{C}$, $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале $300-600^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ свыше 600°C .

Физико-химическое исследование КМ. Образцы для термического анализа были отверждены при комнатной температуре и растерты до порошкообразного состояния. Исследования выполняли с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 C (*Netzsch*, Германия) при нагревании композитов от 20 до 1000°C в воздушной атмосфере со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Навеска образца составляла от 5 до 10 мг.

Испытания на прочность при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$) термостойких композитов проводили на универсальной испытательной машине MTS Criterion 43 (*MTS Systems Corporation*, США) со скоростью траверсы 5 мм/мин.

Рентгенограммы образцов были записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения CoK_α ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) в интервале углов 2θ , равном $5-80^\circ$, со скоростью развертки 1° в минуту. Предварительно образцы для рентгенофазового анализа были обработаны при определенных температурах. Идентификацию кристаллических фаз композитов проводили с использованием программы PCPDFWIN.

Результаты и их обсуждение

Физико-химическое исследование твердых фосфатных связующих. Как показали результаты исследования фазового состава синтезированного твердого МФС (рис. 1), образец характеризуется наличием хорошо закристаллизованной фазы, которая соответствует тетрагидрату дигидрофосфата магния состава $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Результаты термического анализа образца твердого МФС, представленные на рис. 2, показывают наличие нескольких эндоэффектов в интервале $100-500^\circ\text{C}$ и одного экзоэффекта при 650°C , общая потеря массы образца при его нагревании до 1000°C составила $\sim 35\%$.

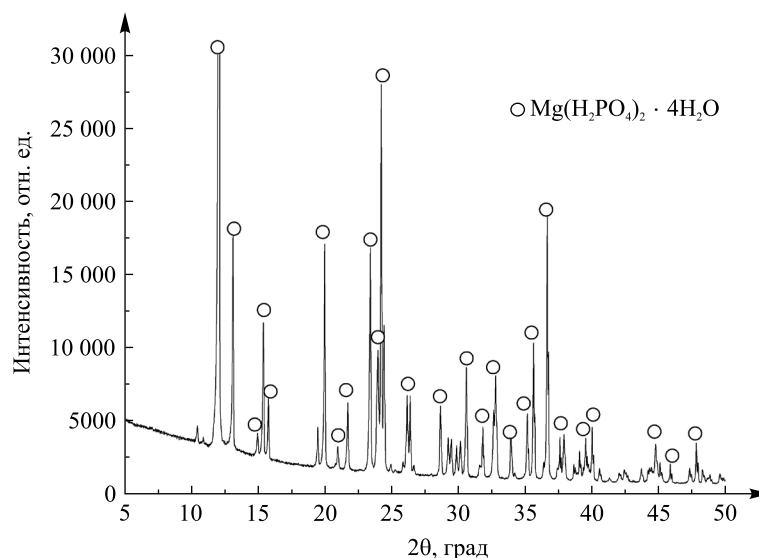


Рис. 1. Рентгенограмма твердого МФС

Fig. 1. XRD pattern of solid magnesium phosphate binder

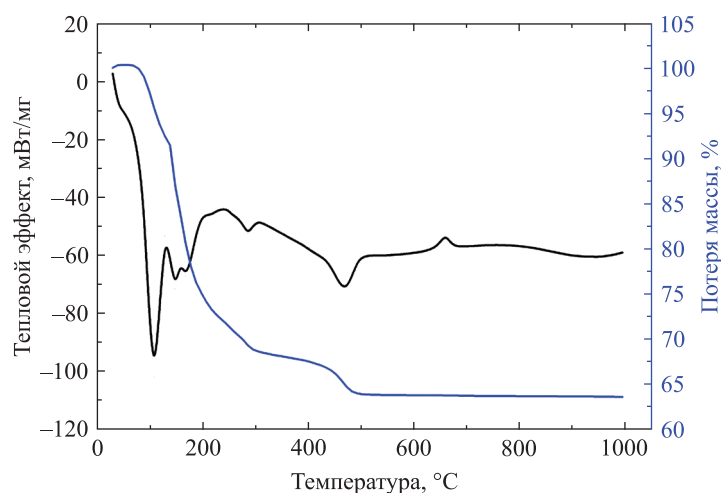


Рис. 2. Термограмма твердого МФС

Fig. 2. TG-DSC curves of solid magnesium phosphate binder

Согласно литературным данным [27–29] и результатам проведенного термического и рентгенофазового анализа дегидратация тетрагидрата дигидрофосфата магния происходит ступенчато. Так, при нагревании до 200 °С в две стадии удаляется кристаллизационная вода и образуется дигидрофосфат магния ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). При дальнейшем повышении температуры до 300 °С вследствие поликонденсационных процессов с участием водородсодержащих фосфатных анионов формируется двухзамещенный пиррофосфат магния ($\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$), а также высокомолекулярные фосфаты. После полного удаления конденсационной воды при 500 °С образуется метафосфат магния ($\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$), экзоэффект кристаллизации которого фиксируется при ~650 °С.

Исследование фазового состава твердого КФС (рис. 3) показало, что полученный образец представляет собой кристаллическую фазу моногидрата дигидрофосфата кальция состава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Термическое исследование (рис. 4) синтезированного твердого КФС и анализ литературных данных [26; 28; 29] показали, что его превращения при нагревании в общем аналогичны поведению твердого МФС. Однако, в отличие от термограммы МФС, на термограмме КФС экзоэффект, связанный с кристаллизацией метафосфата после окончания процессов дегидратации, фиксируется при более низкой температуре (~440 °С). Еще одно отличие в поведении КФС наблюдается при 950 °С и связано с появлением эндоэффекта, который соответствует плавлению метафосфата кальция.

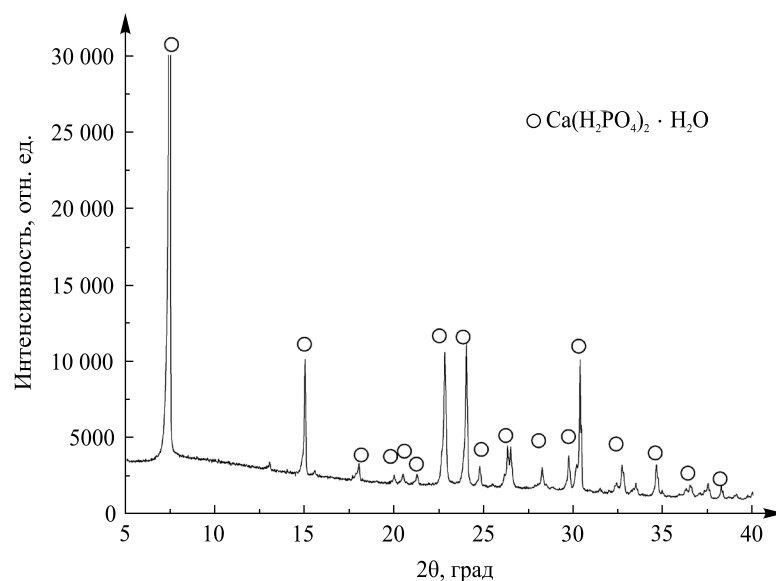


Рис. 3. Рентгенограмма твердого КФС

Fig. 3. XRD pattern of solid calcium phosphate binder

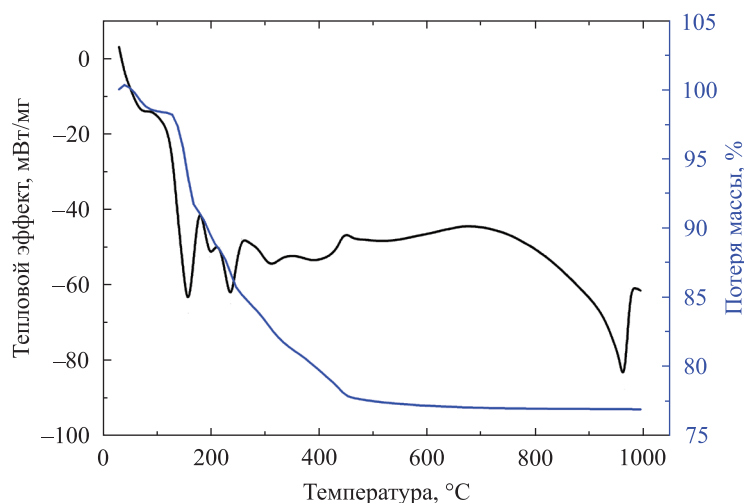


Рис. 4. Термограмма твердого КФС

Fig. 4. TG-DSC curves of solid calcium phosphate binder

Термостойкие композиты на основе твердых МФС и КФС. Разработаны и исследованы составы образцов термостойких КМ на основе твердых МФС и КФС. Экспериментально установлено, что оптимальное содержание воды в данных композитах составляет 4–6 мас. %. Использование меньшего количества воды не позволяет получать образцы с достаточной прочностью, в то время как при введении воды в количестве более 6 мас. % перетираемая масса становится пластичной, что делает невозможным формирование композитов описанным в методике способом.

Термические превращения фосфатных композитов на основе твердых МФС и КФС описываются термограммами, приведенными на рис. 5 и 6.

Анализ полученных результатов показывает, что при нагревании до 200 °С для обоих типов композитов наблюдаются эндоэффекты, связанные с удалением адсорбированной и кристаллизационной воды. В температурном интервале 200–1000 °С фиксируется только экзоэффект кристаллизации AlPO_4 с максимумом при ~650 °С. На термогравиметрической кривой наблюдается плавное уменьшение массы образцов, обусловленное удалением воды, образовавшейся как в результате поликонденсации протонсодержащих фосфатных групп, так и кислотно-основного взаимодействия наполнителя и связующего. Общая потеря массы обоих образцов составляет менее 9 %, причем наиболее существенная потеря происходит при термообработке до 200 °С. Именно этот факт позволил в дальнейшем определить указанную температуру в качестве важного критерия, необходимого для получения термостойких композитов и изучения их функциональных характеристик.

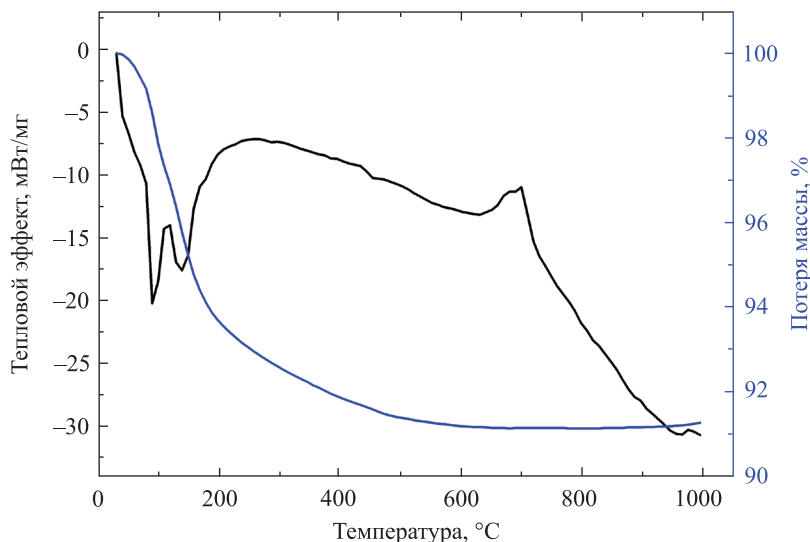


Рис. 5. Термограмма фосфатного композита на основе твердого МФС
($w_{\text{МФС}} = 20\%$, $w_{\text{наполнителя}} = 75\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$)

Fig. 5. TG-DSC curves of composite material based on solid magnesium phosphate binder ($w_{\text{binder}} = 20\%$, $w_{\text{filler}} = 75\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$)

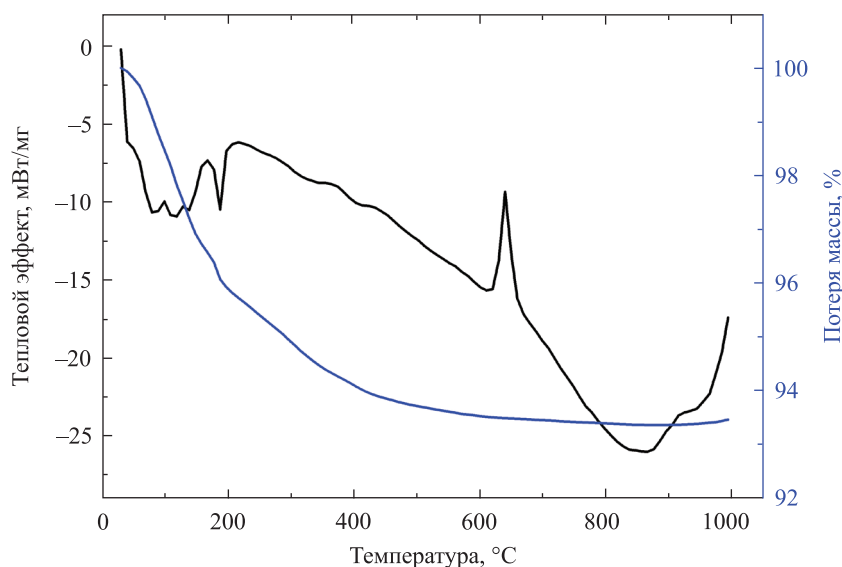
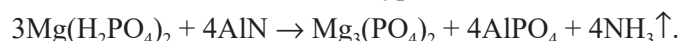


Рис. 6. Термограмма фосфатного композита на основе твердого КФС
($w_{\text{КФС}} = 15\%$, $w_{\text{наполнителя}} = 80\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$)

Fig. 6. TG-DSC curves of composite material based on solid calcium phosphate binder ($w_{\text{binder}} = 15\%$, $w_{\text{filler}} = 80\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$)

Исследование фазовых превращений КМ на основе твердого МФС при термообработке до 1000 °C (рис. 7) показало, что при комнатной температуре основными кристаллическими фазами композита являются компоненты наполнителя (Al_2O_3 , AlN) и связующее. При термообработке композита до 200 °C рефлексы, соответствующие $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, исчезают, что связано с удалением кристаллизационной воды. В температурном интервале 200–600 °C кристаллическими фазами композита являются только компоненты наполнителя (Al_2O_3 , AlN), а связующее и продукты взаимодействия находятся в рентгеноаморфном состоянии. После термообработки выше 600 °C в композите появляется кристаллическая фаза ортофосфата алюминия (AlPO_4), который образуется в результате химического взаимодействия нитрида алюминия и МФС в соответствии с уравнением



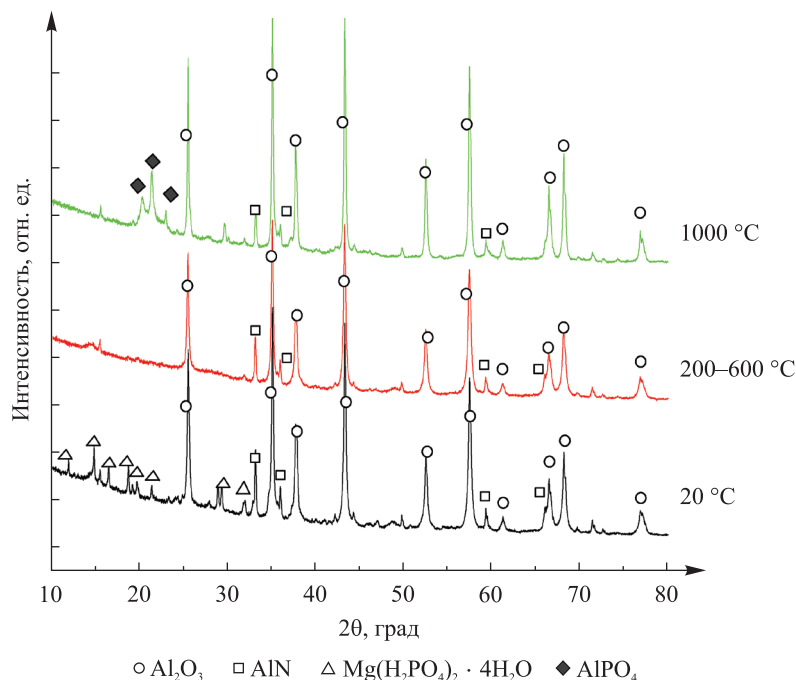


Рис. 7. Рентгенограммы образцов фосфатных композитов на основе твердого МФС ($w_{\text{МФС}} = 20\%$, $w_{\text{наполнителя}} = 75\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$) при различных температурах обработки
Fig. 7. XRD patterns of solid magnesium phosphate composites ($w_{\text{binder}} = 20\%$, $w_{\text{filler}} = 75\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$) at various treating temperatures

Как показали результаты изучения прочностных свойств (рис. 8 и 9), полученные на основе МФС и КФС композиты в исследованном интервале температур обладают высокими значениями прочности на сжатие. Установлено, что наиболее оптимальное содержание твердого МФС в изучаемых системах составляет 20 мас. %, КФС – 15 мас. %. Следует отметить, что композиты на основе КФС уступают в прочности композитам на основе МФС. Так, прочность на сжатие композитов на основе МФС достигает 120–130 МПа, а композитов на основе КФС не превышает 70–80 МПа. Термообработка композитов до 1000 °С приводит к последовательному увеличению их прочности в 1,5–2,0 раза.

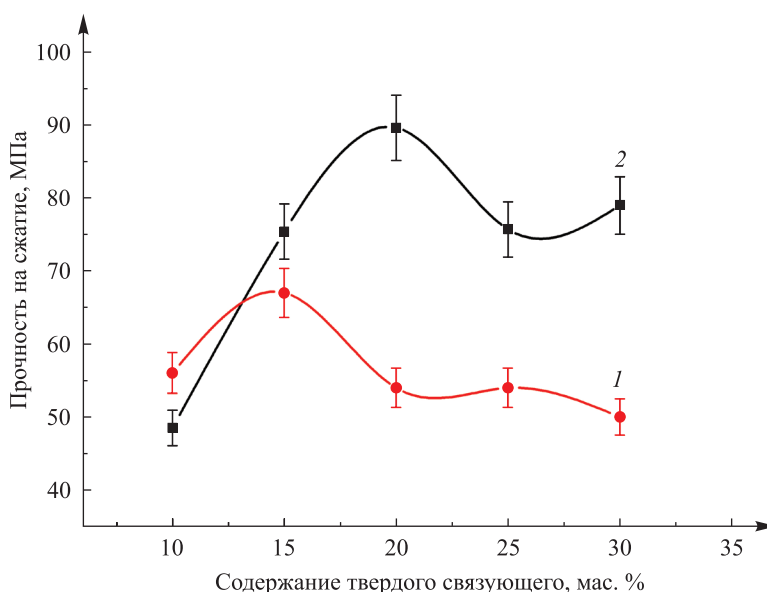


Рис. 8. Зависимость прочности фосфатных композитов от содержания твердых связующих ($T_{\text{ТО}} = 200\text{ °C}$): 1 – КФС; 2 – МФС
Fig. 8. Dependence of compressive strength of the composites on the content of solid phosphate binders ($T_{\text{treating}} = 200\text{ °C}$): 1 – calcium phosphate binder; 2 – magnesium phosphate binder

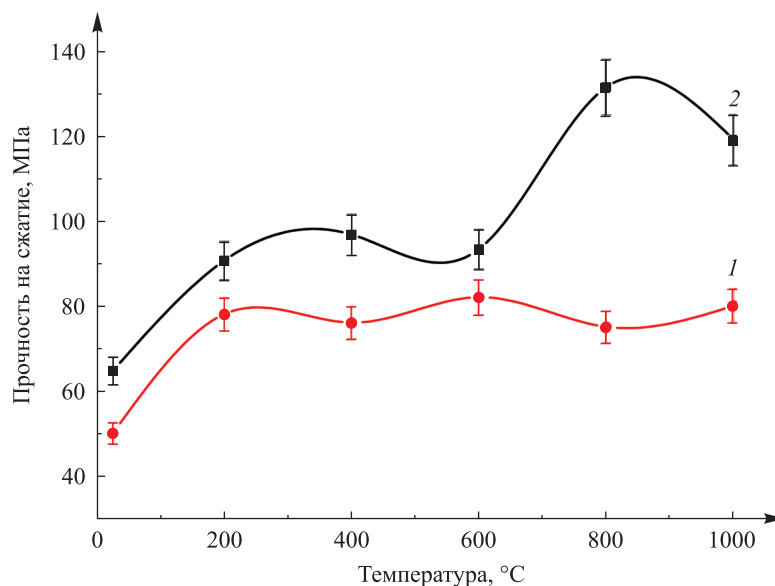


Рис. 9. Зависимость прочности композитов на основе твердых связующих от температуры обработки:

1 – КФС ($w_{\text{КФС}} = 15\%$, $w_{\text{наполнителя}} = 80\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$);
2 – МФС ($w_{\text{МФС}} = 20\%$, $w_{\text{наполнителя}} = 75\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$)

Fig. 9. Dependence of compressive strength of the composites on treating temperature:

1 – solid calcium phosphate binder ($w_{\text{binder}} = 15\%$, $w_{\text{filler}} = 80\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$);
2 – solid magnesium phosphate binder ($w_{\text{binder}} = 20\%$, $w_{\text{filler}} = 75\%$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5\%$)

Термостойкие композиты на основе смешанных КМФС. С использованием смешанных КМФС, синтезированных из природного доломита, получены термостойкие КМ, изучены их прочностные свойства. Результаты, представленные на рис. 10, показывают, что композиты на основе КМФС обладают высокими прочностными свойствами (предел прочности при сжатии составляет 80–90 МПа после обработки при температуре 200 °С). Наиболее оптимальное содержание смешанного связующего в составе композита – 30 мас. %. Показатели прочности КМ на основе связующих, полученных из исходного и термообработанного доломита, в целом имеют близкие значения.

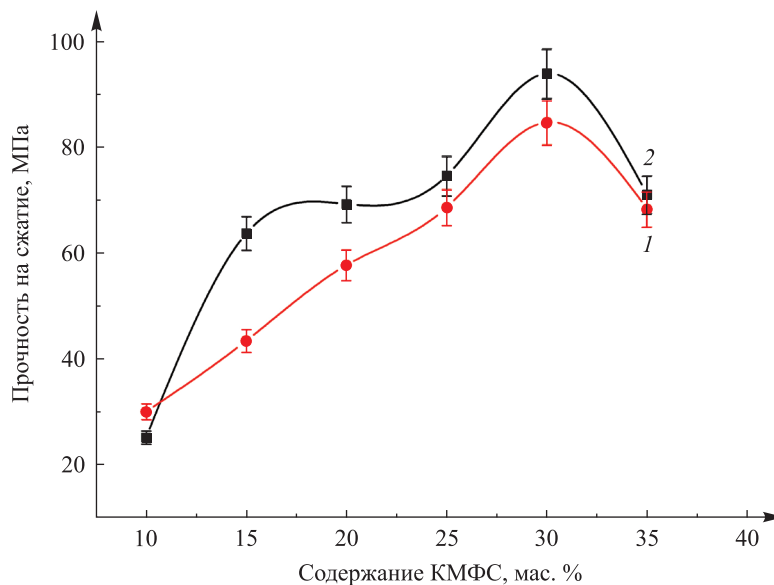


Рис. 10. Зависимость прочности фосфатных композитов от содержания КМФС ($T_{\text{ТО}} = 200\text{ °C}$):

1 – связующее на основе исходного доломита;
2 – связующее на основе термообработанного доломита

Fig. 10. Dependence of compressive strength of composites on the content of calcium magnesium phosphate binder ($T_{\text{treating}} = 200\text{ °C}$):

1 – raw dolomite binder; 2 – thermally treated dolomite binder



Результаты термического анализа образца КМ на основе смешанного КМФС (рис. 11) показывают, что характер термических превращений изученного композита в общем аналогичен описанным ранее процессам для композитов на основе индивидуальных твердых МФС и КФС. В температурном интервале 20–200 °С наблюдаются два эндозффекта, связанных с удалением адсорбированной и кристаллизационной воды. При дальнейшем нагревании до 1000 °С происходит плавное уменьшение массы, согласно термогравиметрической кривой общая потеря массы композита составляет 9 %. Наличие небольшого экзозффекта при 670 °С, который не сопровождается изменением массы образца, обусловлено процессами кристаллизации AlPO_4 .

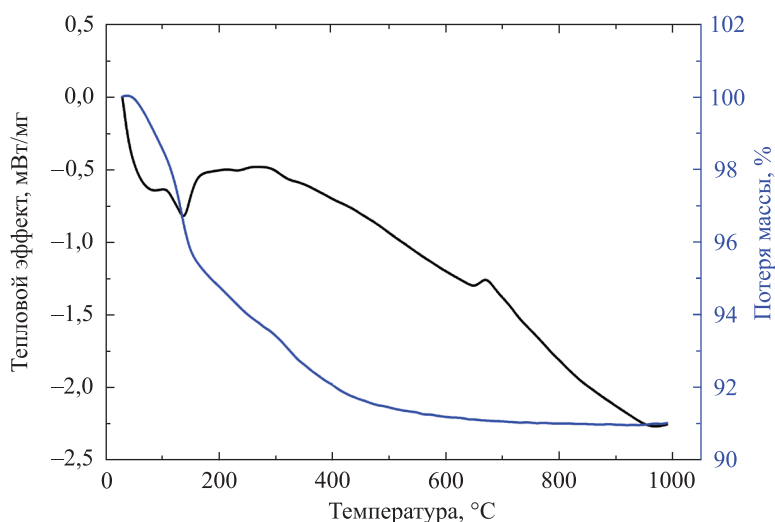


Рис. 11. Термограмма композита на основе смешанных КМФС ($w_{\text{КМФС}} = 30\%$, $w_{\text{наполнителя}} = 70\%$)

Fig. 11. TG-DSC curves of composite material based on hybrid calcium magnesium phosphate binder ($w_{\text{binder}} = 30\%$, $w_{\text{filler}} = 70\%$)

Таким образом, использование местного природного минерала доломита для синтеза смешанных КМФС обеспечивает получение термостойких КМ с высокими прочностными свойствами и снижение стоимости конечного продукта.

Заключение

Синтезированы твердые МФС и КФС. Изучены их фазовый состав и термическое поведение. Установлено, что твердое МФС представляет собой тетрагидрат дигидрофосфата магния ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), а кристаллическая фаза КФС соответствует моногидрату дигидрофосфата кальция ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Разработаны и исследованы термостойкие КМ на основе твердых МФС и КФС. Показано, что оптимальное содержание твердого МФС в изучаемых системах составляет 20 мас. %, твердого КФС – 15 мас. %. Композиты на основе твердых фосфатных связующих обладают высокими прочностными свойствами в интервале температур 20–1000 °С.

Предложена методика синтеза смешанных КМФС из природного минерала доломита (отечественное сырье). На их основе получены термостойкие фосфатные композиты, обладающие высокими прочностными свойствами ($\sigma_{\text{сж}} = 80\text{--}90$ МПа) и имеющие высокую стабильность в интервале температур 20–1000 °С.

Таким образом, показана и обоснована возможность использования как индивидуальных твердых МФС и КФС, так и смешанных КМФС, в том числе синтезированных из белорусского природного сырья, для получения на их основе термостойких КМ с высокими прочностными свойствами.

Библиографические ссылки

1. Trombetta R, Inzana JA, Schwarz EM, Kates SL, Awad HA. 3D printing of calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering and drug delivery. *Annals of Biomedical Engineering*. 2017;45(1):23–44. DOI: 10.1007/s10439-016-1678-3.
2. Othman Z, Mohren RJC, Cillero-Pastor B, Shen Z, Lacroix YSNW, Guttenplan APM, et al. Comparative proteomic analysis of human mesenchymal stromal cell behavior on calcium phosphate ceramics with different osteoinductive potential. *Materials Today Bio*. 2020;7:100066. DOI: 10.1016/j.mtbio.2020.100066.



3. Yan Tao, Lai Zhenyu, Ren Chunrong, Wang Yuanyuan, Hu Zhichao, He Xin, et al. Study on solidification properties of chemically bonded phosphate ceramics for cesium radionuclides. *Ceramics International*. 2020;46(10 part A):14964–14971. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.025.
4. Plyushch A, Macutkevicius J, Svirskas S, Banys J, Plausinaitiene V, Bychanok Dz, et al. Silicon carbide/phosphate ceramics composite for electromagnetic shielding applications: whiskers vs particles. *Applied Physics Letters*. 2019;114(18):183105. DOI: 10.1063/1.5093421.
5. Tingjie Chen, Zhenzeng Wu, Xiaodong Alice Wang, Wei Wang, Daobang Huang, Qihua Wei, et al. Hierarchical lamellar aluminophosphate materials with porosity as ecofriendly inorganic adhesive for wood-based boards. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(5):6273–6280. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b00078.
6. Miguel VC, Fini DS, Pinto VS, Moreira MH, Pandolfelli VC, Luz AP. Crack-free caustic magnesia-bonded refractory castables. *Ceramics International*. 2021;47(12):17255–17261. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.036.
7. Abyzov VA. Lightweight refractory concrete based on aluminum-magnesium-phosphate binder. *Procedia Engineering*. 2016;150:1440–1445. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.077.
8. Luz AP, Lopes SJS, Gomes DT, Pandolfelli VC. High-alumina chemically bonded refractory castables containing liquid or powdered binders. *Refractories WORLDFORUM*. 2018;10(2):68–73.
9. Brokesh AM, Gaharwar AK. Inorganic biomaterials for regenerative medicine. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(5):5319–5344. DOI: 10.1021/acsmi.9b17801.
10. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. I. Literature review. *Journal of the American Ceramic Society*. 1950;33(8):239–241. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14171.x.
11. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. IV. Mortars bonded with monoaluminum and monomagnesium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1952;35(3):61–63. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13069.x.
12. Дудеров ГН, Рыжиков ВИ. О применении фосфатов алюминия в качестве связки для высокоогнеупорных покрытий по металлу. *Труды Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева*. 1957;24:190–198.
13. Судакас ЛГ. *Фосфатные вяжущие системы*. Санкт-Петербург: Квинтет; 2008. 260 с.
14. Сычев ММ. *Неорганические клеи*. 2-е издание. Ленинград: Химия; 1986. 152 с.
15. Копейкин ВА, Петрова АП, Рашкован ИЛ. *Материалы на основе металлофосфатов*. Москва: Химия; 1976. 200 с.
16. Копейкин ВА, Климентьева ВС, Красный БЛ. *Огнеупорные растворы на фосфатных связующих*. Москва: Металлургия; 1986. 240 с.
17. Петрова АП. *Термостойкие клеи*. Москва: Химия; 1977. 200 с.
18. Лапко КН, Выдумчик ГН, Галеева НИ. Использование фосфатных вяжущих для изготовления сухих строительных смесей. *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2010;6:78–83.
19. Лапко КН, Апанасевич НС, Шульга ТН, Кудлаш АН, Галеева НН. Применение твердых фосфатных связующих в качестве компонентов сухих строительных смесей для получения термостойких функциональных композиционных материалов. *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2015;2–3:78–83.
20. Апанасевич НС, Кудлаш АН, Лапко КН. Термостойкие композиты на основе твердых магний- и кальций-фосфатных связующих. В: Бабкин ОЭ, Ильина ВВ, Пантелеев ИБ, Строкова ВВ, редакторы. *Инновационные материалы и технологии в дизайне. VI Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых; 26–27 марта 2020 г.; Санкт-Петербург, Россия*. Санкт-Петербург: СПбГИКНТ; 2020. с. 56–57.
21. Wagh AS. *Chemically bonded phosphate ceramics*. [S. l.]: Elsevier; 2004. 304 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044505-2.X5000-5.
22. Каназава Т. *Неорганические фосфатные материалы*. Шпак АП, Карбовский ВЛ, переводчики. Киев: Наукова думка; 1998. 297 с.
23. Будников ПП, Хорошавин ЛБ. *Огнеупорные бетоны на фосфатных связках*. Москва: Металлургия; 1971. 192 с.
24. Aranasevich N, Sokol A, Lapko K, Kudlash A, Lomonosov V, Plyushch A, et al. Phosphate ceramics – carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder. *Ceramics International*. 2015;41(9 part B):12147–12152. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.033.
25. Апанасевич НС, Лапко КН, Кудлаш АН, Сокол АА, Ломоносов ВА, Лесникович АИ и др. Термостойкие композиционные наноматериалы на основе твердого магний-фосфатного связующего. *Nano Studies*. 2015;12:197–204.
26. Щегров ЛН. *Фосфаты двухвалентных металлов*. Киев: Наукова думка; 1987. 216 с.
27. Хорошавин ЛБ, Перепелицын ВА, Кононов ВА. *Магнезиальные огнеупоры*. Москва: Интернет инжиниринг; 2001. 576 с.
28. Гольник-Вольфсон СЛ, Сычев ММ, Судакас ЛГ. *Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий*. Ленинград: Химия; 1968. 189 с.
29. Констант ЗА, Диндуне АП. *Фосфаты двухвалентных металлов*. Рига: Зинатне; 1987. 387 с.

References

1. Trombetta R, Inzana JA, Schwarz EM, Kates SL, Awad HA. 3D printing of calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering and drug delivery. *Annals of Biomedical Engineering*. 2017;45(1):23–44. DOI: 10.1007/s10439-016-1678-3.
2. Othman Z, Mohren RJC, Cillero-Pastor B, Shen Z, Lacroix YSNW, Guttenplan APM, et al. Comparative proteomic analysis of human mesenchymal stromal cell behavior on calcium phosphate ceramics with different osteoinductive potential. *Materials Today Bio*. 2020;7:100066. DOI: 10.1016/j.mtbio.2020.100066.
3. Yan Tao, Lai Zhenyu, Ren Chunrong, Wang Yuanyuan, Hu Zhichao, He Xin, et al. Study on solidification properties of chemically bonded phosphate ceramics for cesium radionuclides. *Ceramics International*. 2020;46(10 part A):14964–14971. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.025.
4. Plyushch A, Macutkevicius J, Svirskas S, Banys J, Plausinaitiene V, Bychanok Dz, et al. Silicon carbide/phosphate ceramics composite for electromagnetic shielding applications: whiskers vs particles. *Applied Physics Letters*. 2019;114(18):183105. DOI: 10.1063/1.5093421.
5. Tingjie Chen, Zhenzeng Wu, Xiaodong Alice Wang, Wei Wang, Daobang Huang, Qihua Wei, et al. Hierarchical lamellar aluminophosphate materials with porosity as ecofriendly inorganic adhesive for wood-based boards. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(5):6273–6280. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b00078.



6. Miguel VC, Fini DS, Pinto VS, Moreira MH, Pandolfelli VC, Luz AP. Crack-free caustic magnesia-bonded refractory castables. *Ceramics International*. 2021;47(12):17255–17261. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.036.
7. Abyzov VA. Lightweight refractory concrete based on aluminum-magnesium-phosphate binder. *Procedia Engineering*. 2016;150:1440–1445. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.077.
8. Luz AP, Lopes SJS, Gomes DT, Pandolfelli VC. High-alumina chemically bonded refractory castables containing liquid or powdered binders. *Refractories WORLDFORUM*. 2018;10(2):68–73.
9. Brokesh AM, Gaharwar AK. Inorganic biomaterials for regenerative medicine. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(5):5319–5344. DOI: 10.1021/acsami.9b17801.
10. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. I. Literature review. *Journal of the American Ceramic Society*. 1950;33(8):239–241. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14171.x.
11. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. IV. Mortars bonded with monoaluminum and monomagnesium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1952;35(3):61–63. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13069.x.
12. Duderov GN, Ryzhikov VI. [On the use of aluminum phosphates as a binder for highly refractory coatings for metal]. *Trudy Moskovskogo khimiko-tehnologicheskogo instituta imeni D. I. Mendeleeva*. 1957;24:190–198. Russian.
13. Sudakas LG. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy* [Phosphate binding systems]. Saint Petersburg: Kvintet; 2008. 260 p. Russian.
14. Sychev MM. *Neorganicheskie klei* [Inorganic adhesives]. 2nd edition. Leningrad: Khimiya; 1986. 152 p. Russian.
15. Kopeikin VA, Petrova AP, Rashkovan IL. *Materialy na osnove metallofosfatov* [Materials based on metal phosphates]. Moscow: Khimiya; 1976. 200 p. Russian.
16. Kopeikin VA, Kliment'eva VS, Krasnyi BL. *Ogneupornye rastvory na fosfatnykh svyazuyushchikh* [Refractory solutions based on phosphate binders]. Moscow: Metallurgiya; 1986. 240 p. Russian.
17. Petrova AP. *Termostoikie klei* [Thermoresistant adhesives]. Moscow: Khimiya; 1977. 200 p. Russian.
18. Lapko KN, Vyduchik GN, Galeeva NI. The usage of phosphatic bonding agents for dry building mixture production. *ALIT-inform: Cement. Concrete. Dry Mixtures*. 2010;6:78–83. Russian.
19. Lapko KN, Apanasevich NS, Shulga TN, Kudlash AN, Galeyeva NN. Dry building mixtures based on solid phosphate binders for thermostable functional composite materials. *ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures*. 2015;2–3:78–83. Russian.
20. Apanasevich NS, Kudlash AN, Lapko KN. [Thermostable composites based on solid magnesium and calcium phosphate binders]. In: Babkin OE, Il'ina VV, Pantelev IB, Strokova VV, editors. *Innovatsionnye materialy i tekhnologii v dizaine. VI Vserossiiskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya s uchastiem molodykh uchenykh; 26–27 marta 2020 g.; Sankt-Peterburg, Rossiya* [Innovative materials and technologies in design. 6th All-Russian scientific and practical conference with the participation of young scientists; 2020 March 26–27; Saint Petersburg, Russia]. Saint Petersburg: SPbGikIT; 2020. p. 56–57. Russian.
21. Wagh AS. *Chemically bonded phosphate ceramics*. [S. l.]: Elsevier; 2004. 304 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044505-2.X5000-5.
22. Kanazawa T. *Inorganic phosphate materials*. Oxford: Elsevier Science & Technology; 1989. 306 p. Russian edition: Kanazawa T. *Neorganicheskie fosfatnye materialy*. Shpak AP, Karbovskii VL, translators. Kyiv: Naukova dumka; 1998. 297 p.
23. Budnikov PP, Khoroshavin LB. *Ogneupornye betony na fosfatnykh svyazkakh* [Refractory concretes with phosphate binders]. Moscow: Metallurgiya; 1971. 192 p. Russian.
24. Apanasevich N, Sokol A, Lapko K, Kudlash A, Lomonosov V, Plyushch A, et al. Phosphate ceramics – carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder. *Ceramics International*. 2015;41(9 part B):12147–12152. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.033.
25. Apanasevich NS, Lapko KN, Kudlash AN, Sokol AA, Lomonosov VA, Lesnikovich AI, et al. [Thermostable composite nano-materials based on solid magnesium phosphate binder]. *Nano Studies*. 2015;12:197–204. Russian.
26. Shchegrov LN. *Fosfaty dvukhvalentnykh metallov* [Divalent metal phosphates]. Kyiv: Naukova dumka; 1987. 216 p. Russian.
27. Khoroshavin LB, Perepelitsyn VA, Kononov VA. *Magnezial'nye ogneupory* [Magnesia refractories]. Moscow: Internet inzhiniring; 2001. 576 p. Russian.
28. Golynko-Vol'fon SL, Sychev MM, Sudakas LG. *Khimicheskie osnovy tekhnologii i primeniya fosfatnykh svyazok i pokrytii* [Chemical bases of technology and application of phosphate binders and coatings]. Leningrad: Khimiya; 1968. 189 p. Russian.
29. Konstant ZA, Dindune AP. *Fosfaty dvukhvalentnykh metallov* [Phosphates of divalent metals]. Riga: Zinatne; 1987. 387 p. Russian.

Получена 07.05.2021 / исправлена 09.07.2021 / принята 09.08.2021.
Received 07.05.2021 / revised 09.07.2021 / accepted 09.08.2021.