

УДК 661.635532.135

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЗВОДНОГО ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. Л. С. Ещенко¹, Е. В. Коробко², О. В. Понятовский¹ *

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии
наук Беларуси, ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: oleg.ponyatovskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 23.05.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

Исследованы процесс и продукты термической дегидратации высокодисперсного $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной структурой, полученного кристаллизацией из алюмофосфатного раствора при 95–97°C. Показано влияние изотермического, политермического режимов термообработки на образование модификаций AlPO_4 со структурами, аналогичными α -кварцу, тридимиту. Отмечено, что формирование данных фаз связано с изменением координации алюминия по кислороду при отщеплении сильно поляризованных молекул кристаллизационной воды, входящих в состав $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Изучена электрореологическая (ЭР) активность AlPO_4 как дисперсной фазы электрореологических суспензий, массовая доля которой составляла 10–20%. Установлена зависимость величины напряжения сдвига электрореологических дисперсий при напряженности электрического поля 3.5–4.0 кВ/мм от режима получения AlPO_4 . Показано, что более высокий ЭР-эффект на уровне 420–620 Па проявляют суспензии с частицами AlPO_4 , полученного в изотермических условиях, имеющего структуру тридимита. Установлено, что с повышением температуры и продолжительности термообработки AlPO_4 его ЭР-активность возрастает, что может быть обусловлено формированием более дефектной поверхности частиц за счет собственной термической разупорядоченности.

Ключевые слова: безводный ортофосфат алюминия, режим термообработки, фазовый состав, алюмофосфатный наполнитель, электрореологическая активность, электрореологическая суспензия

DOI: 10.31857/S0002337X23010074, EDN: OPMZBT

ВВЕДЕНИЕ

Химически и термически устойчивые соединения представляют несомненный интерес для создания эффективных электрореологических (ЭР) суспензий (ЭРС), которые могут использоваться в качестве рабочих жидкостей в амортизационных системах, демпферах, жидкостных муфтах сцепления, робототехнике, медицине и других областях [1–5]. Значительная роль в ЭРС принадлежит легко поляризуемым микро- и наночастицам дисперсной фазы, обеспечивающей требуемые теплофизические и механические характеристики демпфирующих жидкостей и пленок. В качестве такой фазы (наполнителя) используют природные и синтетические химические соединения различного состава. Одним из первых дисперсных наполнителей для ЭРС явился оксид кремния(IV) – кремнезем, диатомит, аэросил. Известны многочисленные исследования оксидов металлов (Ti, Al, Ce, Cu, Co, Zn, Mg, Fe, Sn, Cr, Zr, La, Ta, Mn, Nb), солей (сульфид молибдена, нитриды бора,

алюминия, карбид бора), углеродных наноматериалов как наполнителей ЭРС. Комбинирование оксидов титана и кремния при создании наполнителей типа ядро/оболочка приводит к получению ЭРС с высокими эксплуатационными характеристиками [6]. Хорошо известными наполнителями для ЭРС являются и алюмосиликатные глины, из которых наиболее перспективными считаются монтмориллонит и галлуазит [7]. Фосфаты поливалентных металлов, как и алюмосиликаты, также проявляют электрореологическую активность. Имеются сведения [8–10] об исследовании ЭРС на основе гидратированных фосфатов металлов, отмечено, что транспорт протонов в объеме вещества обуславливает его протонную проводимость, что и определяет электрореологические свойства. Однако термическая устойчивость таких водосодержащих наполнителей ограничивается температурой не выше 80–90°C. Более перспективной дисперсной фазой для ЭРС являются безводные химические соединения, в

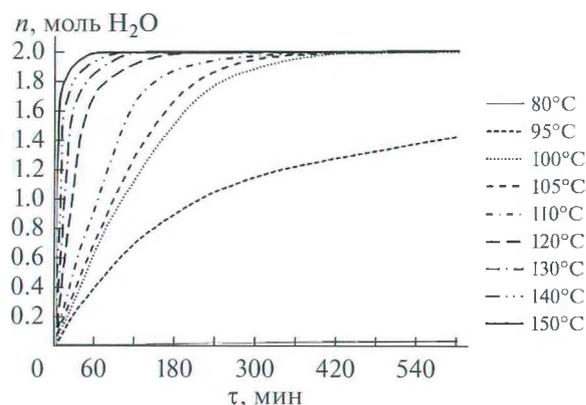


Рис. 1. Кривые изотермического обезвоживания образца $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

т.ч. фосфаты металлов, в частности Al, Fe, В, Ga, In, для которых характерно разнообразие модификаций, как и для SiO_2 . Сведения об их электрореологической активности практически отсутствуют, хотя многие из них являются распространенными и доступными соединениями.

Целью данной работы являлось исследование влияния условий получения высокодисперсного безводного ортофосфата алюминия на его электрореологические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение AlPO_4 получали термообработкой высокодисперсного дигидрата ортофосфата алюминия $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со слоистой моноклинной структурой, который синтезировали согласно [11]. В одном случае проводили предварительную дегидратацию $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 150°C в изотермических условиях, затем термообработку AlPO_4 (режим I); в другом – образец $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревали в политермическом режиме со скоростью подъема температуры $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ (режим II). Температуру и продолжительность термообработки образцов варьировали в интервалах $500\text{--}900^\circ\text{C}$ и $4\text{--}120$ мин соответственно.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER AXS (Германия). Дисперсность определяли на лазерном микроанализаторе распределения частиц по размерам ANALYSETTE 22 фирмы FRITSH (Германия). Термогравиметрический анализ выполнен на анализаторе влажности SARTORIUS MA-30 (Германия).

На основе образцов AlPO_4 были приготовлены ЭРС, содержащие $10\text{--}20$ мас. % алюмофосфатного наполнителя (дисперсная фаза), остальное – минеральное масло (дисперсионная среда). Образцы алюмофосфатов предварительно выдерживали в сушильном шкафу при $110\text{--}120^\circ\text{C}$ в течение

$2\text{--}3$ ч, затем готовили ЭРС путем растирания в агатовой ступке наполнителя и трансформаторного масла (добавляли по каплям) до однородной консистенции.

ЭР-эффект, ЭР-активность наполнителя, ЭР-чувствительность суспензии оценивали по изменению ее вязкости, которую характеризовали величиной напряжения сдвига (τ , Па) дисперсии при заданной скорости сдвиговой деформации ($\dot{\gamma}$, c^{-1}) в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью (E) от 0 до 4.0 кВ/мм. Опыты проводили на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 с соосно-цилиндрической ячейкой, модифицированной для подачи электрического поля (высоковольтный источник тока TREK 610E, универсальный вольтметр GW Instek GDM-78341), при $t = 20^\circ\text{C}$ и фиксированном значении скорости сдвига $\dot{\gamma} = 17.5$ c^{-1} . Ток утечки измерялся миллиамперметром M1109 с ценой деления 1 мкА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрическим анализом показано, что отщепление двух молекул кристаллизационной воды, входящей в состав алюмофосфата, происходит при температурах $100\text{--}150^\circ\text{C}$, что следует из кривых потери массы, представленных на рис. 1. Полное удаление H_2O наблюдается уже при температуре 100°C в течение $5\text{--}6$ ч с образованием безводного фосфата алюминия. При этом повышение температуры на 20°C резко увеличивает скорость процесса дегидратации, что приводит к сокращению его продолжительности в $2\text{--}3$ раза.

Несмотря на отщепление молекул кристаллизационной воды при относительно низких температурах, протекающие при этом физико-химические превращения характеризуются сложностью, обусловленной состоянием двух молекул воды в моноклинной структуре гидрата. Авторами, изучавшими синтез $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ еще в середине прошлого века, отмечено, что как в орторомбической, так и моноклинной структурах $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются различные типы водородных связей, вследствие чего гидратированный ортофосфат алюминия можно рассматривать как аквакомплекс и представить его состав в виде $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{HPO}_4$. Известно, что при термической дегидратации вследствие внутримолекулярных процессов, связанных с отщеплением молекул H_2O , происходит разрушение моноклинной структуры гидратированного алюмофосфата с образованием модификаций AlPO_4 , изоструктурных SiO_2 , в частности, кварцу (берлинит) и тридимиту. Авторами [12] отмечается, что формирование структуры кварцеподобной фазы берлинита наблюдается при термообработке $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq x \leq 3$) в интервале $150\text{--}400^\circ\text{C}$.

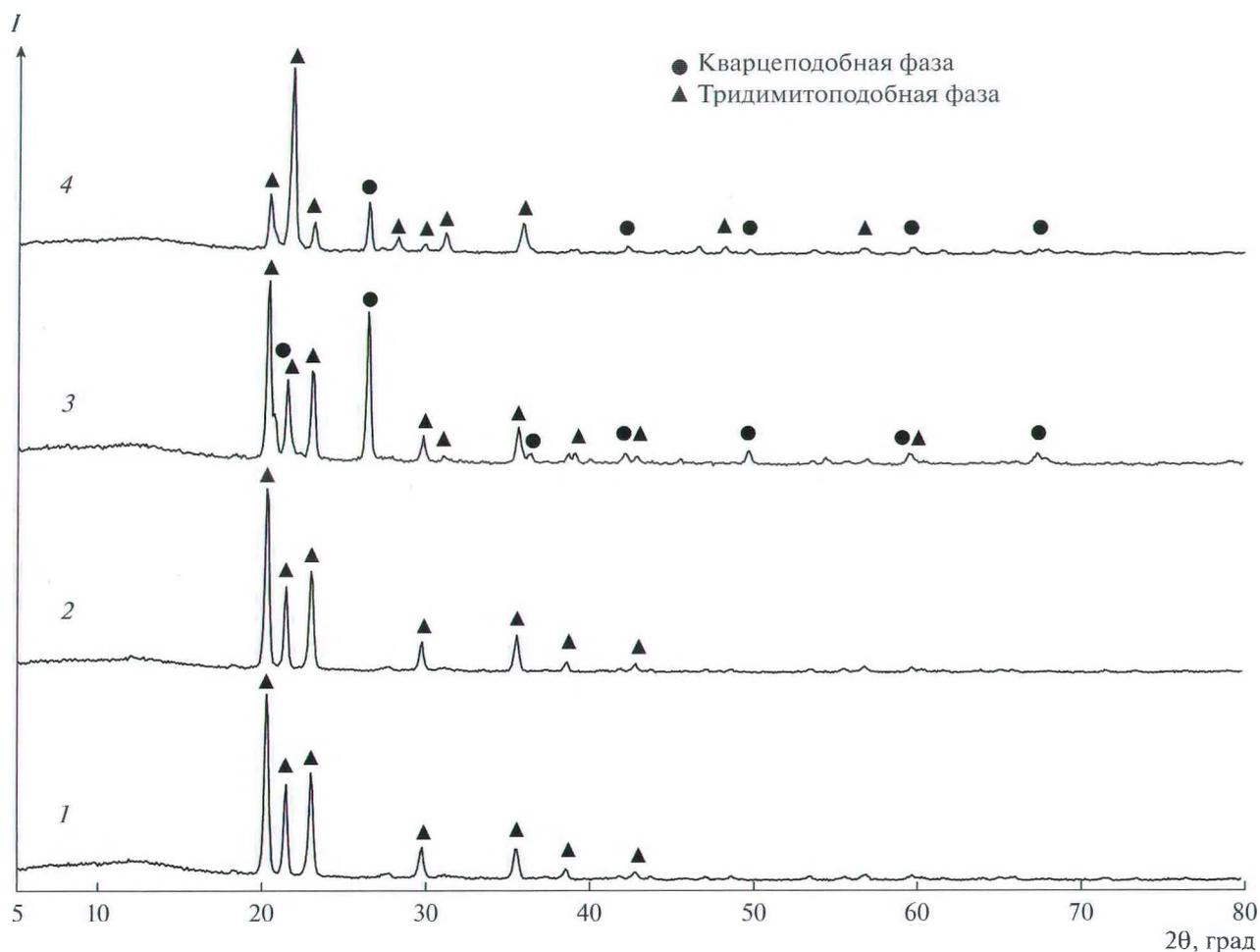


Рис. 2. Рентгенограммы образцов безводного AlPO_4 , полученных при температурах 800 (1, 3); 900°C (2, 4).

На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов безводного алюмофосфата, полученного по режимам I и II: I — в результате термообработки при 800, 900°C предварительно дегидратированного AlPO_4 (образцы 1, 2); II — нагревание $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 800, 900°C (образцы 3, 4). Продолжительность термообработки образцов 1–4 при температурах 800, 900°C составляла 40 мин.

Согласно рентгенограммам, образцы 1, 2 независимо от температуры термообработки, содержат тридимитоподобный AlPO_4 . В то же время для образцов 3, 4, полученных при тех же температурах, но в другом режиме, характерно наличие двух кристаллических фаз, при этом интенсивности пиков на рентгенограммах несколько отличаются. При нагревании $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в политермическом режиме до 800°C (образец 3) образуется берлинит, который идентифицируется по интенсивному пику при $2\theta = 26.44^\circ$ ($d = 3.3706 \text{ \AA}$), и тридимит ($2\theta = 20.31^\circ$, $d = 4.3730 \text{ \AA}$). Изменение интенсивностей пиков на рентгенограмме образца 4 (рис. 2), полученного при 900°C, может сви-

детельствовать о заметном количественном перераспределении фаз, обусловленном, скорее всего, фазовым переходом берлинита в тридимит. Таким образом, как следует из представленных данных, на образование кварцеподобной, тридимитоподобной модификаций AlPO_4 влияет как температура, так и режим процесса дегидратации $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и термообработки AlPO_4 . Кварц и тридимит как модификации SiO_2 представляют собой непрерывные трехмерные каркасные структуры, состоящие из тетраэдров SiO_4 , связанных друг с другом всеми четырьмя кислородными вершинами. Структуры данных модификаций различаются способом сочленения тетраэдров: в тридимитоподобной — зеркально, т.е. по плоскостям симметрии, а в кварцеподобной — по спирали, завиваясь вокруг оси третьего порядка. Возникновение кремнеземоподобных структур AlPO_4 связано с изменением координации алюминия по кислороду в результате удаления сильно поляризованных молекул кристаллизационной воды из гидратированных алюмофосфатных группировок и формирования

Таблица 1. Условия получения наполнителей на основе гидратированного алюмофосфата $AlPO_4 \cdot 2H_2O$

Режим получения образцов	Наполнитель	$t, ^\circ C$	τ , мин	Модификация $AlPO_4$
I	1	800	40	T
I	2	900	40	T
II	3	800	40	Б, T*
II	4	900	40	Б, T*
II	5	500	40	Б*, T
II	6	700	40	Б*, T
I	7	900	80	T
I	8	900	120	T

Примечание. Б – берлинит, T – тридимит; преобладающий размер частиц для всех образцов 5–13 мкм.

* Преобладающая фаза.

групп $AlPO_4$, в которых атомы алюминия имеют координационное число 4. Предположение об изменении координационного числа алюминия при формировании структуры $AlPO_4$ было высказано в работах французских исследователей в 50-х годах прошлого столетия, в частности [13].

Причиной воздействия режима термообработки алюмофосфата на процесс формирования различных модификаций безводного $AlPO_4$ могут быть размер частиц, градиент температур, влияющий на распределение тепловой энергии в объеме и на их поверхности. Согласно [14], при нагревании вещества каждая его частица, характеризующая совокупностью параметров состояния всех составляющих ее атомов, может иметь собственный градиент температуры. В объеме более крупных частиц градиент температур может достигать высоких значений. При политермическом режиме нагревания частиц $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ градиент температур в объеме и на их поверхности постоянно изменяется за счет как неравномерного теплопереноса, так и интенсивности подвода тепловой энергии с повышением температуры. В результате этого с учетом ориентационной разупорядоченности, характерной, согласно [15], для протонсодержащих веществ, термическая дегидратация $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ и термообработка $AlPO_4$ сопровождаются постоянным изменением параметров состояния частиц, влияющих на физико-химические превращения, связанные с разрывом водородных связей молекул H_2O , их отщеплением и образованием разных ассоциатов. При этом образующиеся при дегидратации $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ пары H_2O , диффундирующие через слой частиц, могут существенно влиять на макрокинетику процесса дегидратации и градиент температур в объеме каждой частицы.

Согласно полученным данным, в результате предварительной изотермической дегидратации $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ и последующей термообработки $AlPO_4$ при 800, 900 $^\circ C$ структурное разнообразие факти-

чески не проявляется и образуется только тридимитоподобная фаза (рис. 2). При указанном режиме наблюдается более равномерное распределение тепловой энергии в среде и, следовательно, градиент температур и параметры состояния частиц существенно не изменяются. В данном случае может создаваться зона физико-химических превращений, включающая множество исходных частиц и характерная для термостимуляции фазовых превращений, как это показано при нагревании порошка аморфного трикальцийфосфата [14]. Полученные в данной работе результаты по влиянию режима термообработки на образование модификаций $AlPO_4$ подтверждают установленную в [14] закономерность: если частицы исходной фазы изменяют свое состояние и состав независимо друг от друга, то превращение протекает через структурное многообразие. От исходной структурной однородности система приходит к конечной структурной однородности через промежуточную неоднородность.

Для изучения влияния фазового состава алюмофосфатных наполнителей на их ЭР-чувствительность были наработаны при различных условиях образцы, характеристики которых представлены в табл. 1. Исследуемые наполнители независимо от условий получения являются высокодисперсными, с преобладающим размером частиц 5–13 мкм, состоят из одной или двух модификаций $AlPO_4$ (табл. 1).

На рис. 3, 4 показана зависимость напряжения сдвига ЭРС на основе образцов 1–8 от условий их получения.

Из экспериментальных данных следует, что алюмофосфатные наполнители, несмотря на одинаковый химический состав, существенно отличаются ЭР-активностью. Величина напряжения сдвига ЭР-дисперсий при напряженности электрического поля 3.5–4.0 кВ/мм колеблется в достаточно широком интервале (рис. 3, 4).

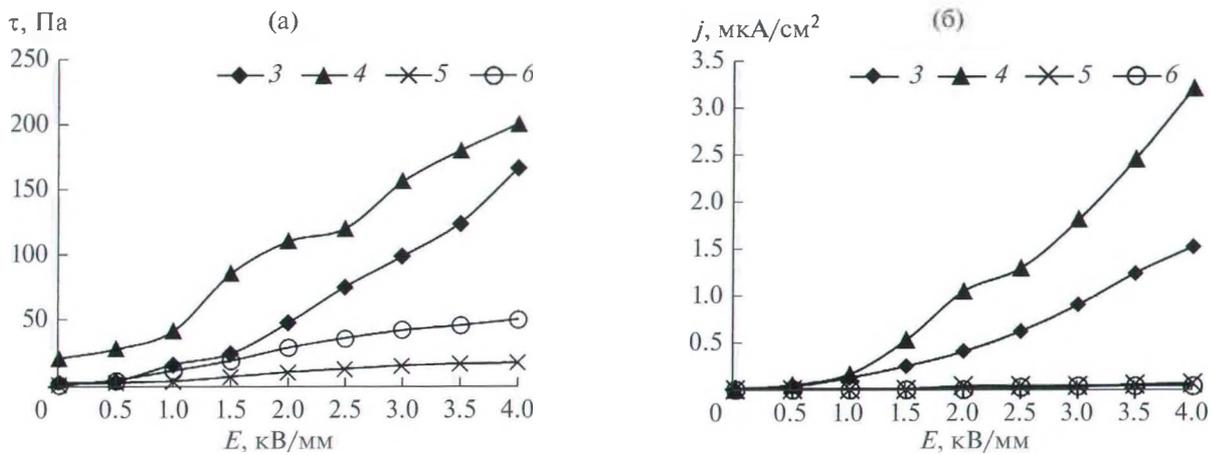


Рис. 3. Зависимости напряжения сдвига (а) и тока утечки (б) от напряженности электрического поля ЭРС, содержащих 10 мас. % AlPO₄ (образцы 3–6, табл. 1).

Меньшее значение величины напряжения сдвига характерно для ЭРС с частицами образцов алюмофосфата, полученных термообработкой AlPO₄·2H₂O при режиме II и характеризующихся наличием двух фаз со структурой берлинита и тридимита (табл. 1). При этом на ЭР-активность такого наполнителя в ЭРС существенно влияет повышение температуры его термообработки (рис. 3а). Наибольшую чувствительность к электрическому полю показала ЭРС с частицами AlPO₄, термообработанного при 900°С и имеющего, согласно данным РФА, преимущественно тридимитоподобную структуру (образец 4, табл. 1). Значение величины тока утечки для суспензии с данным образцом составляет $j = 3.2 \text{ мкА}/\text{см}^2$ (рис. 3б). Характерно, что с понижением ЭР-эффекта исследуемых дисперсий наблюдается снижение j до $1.5 \text{ мкА}/\text{см}^2$ и ниже (рис. 3б).

Согласно анализу экспериментальных данных, более сильный ЭР-эффект проявляют суспензии с частицами тридимитоподобного AlPO₄, полученного по режиму I, т.е. термообработкой AlPO₄ после предварительной дегидратации AlPO₄·2H₂O, что следует из зависимости, представленной на рис. 4. Однако, несмотря на одинаковые химический и фазовый составы данных образцов, их ЭР-активность отличается. Так, прирост значения напряжения сдвига ЭРС с частицами образца 7 по сравнению с образцом 2 составил около 20% за счет увеличения продолжительности термообработки AlPO₄ с 40 до 80 мин. Значимо отличается ЭР-чувствительность суспензии и для образца 8, продолжительность термообработки которого составила 120 мин. Напряжение сдвига ЭРС при $E = 4 \text{ кВ}/\text{мм}$ в этом случае достигает 620 Па. Из анализа экспериментальных данных следует, что ЭР-активность AlPO₄ является функцией параметров, влияющих как на структуру AlPO₄, так и на

свойства поверхности частиц, определяющих их поляризационную способность в электрическом поле.

Согласно известным данным [1], наличие ЭР-эффекта в безводных ЭРС связано с поляризацией частиц в электрическом поле, обусловленной смещением связанных зарядов, и возможностью их выравнивания вдоль направления электрического поля. Одним из значимых факторов, определяющих данные явления, в частности степень поляризации, может быть наличие на поверхности наполнителя структурных дефектов, дислокаций, трещин; при этом, как отмечено [15], материалы с малым размером частиц характеризуются их повышенной концентрацией и подвижностью входящих в их состав атомов или ионов. Исходя из общих положений химии твердого тела, одним из механизмов образования дефектов в твердом теле является термическая разупорядоченность,

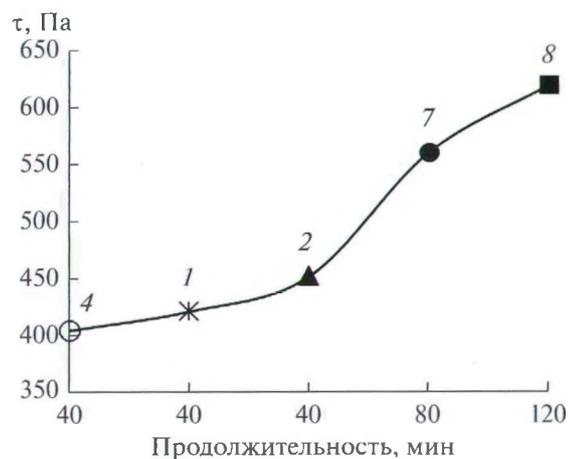


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига ЭРС, содержащих 20 мас. % AlPO₄, от продолжительности термообработки ($E = 4 \text{ кВ}/\text{мм}$, образцы 1, 2, 4, 7, 8, табл. 1).

при этом существует зависимость концентрации и типа дефектных центров от условий термообработки [15]. Следовательно, формирование дефектной поверхности частиц тридимитоподобного AlPO_4 с повышением температуры и продолжительности его термообработки, скорее всего, связано с равновесным дефектообразованием за счет собственной термической разупорядоченности, поскольку этот механизм образования дефектов в твердых телах является самым распространенным. Это, по-видимому, и является причиной роста ЭР-активности образцов 1, 2, 7, 8. Как было показано выше, одновременное формирование структур берлинита и тридимита, происходящее в неравновесных условиях, при перепадах температур в объеме и на поверхности частицы может приводить к возникновению дефектов с другими концентрацией и типом, что влияет на поляризацию частиц AlPO_4 в электрическом поле и его ЭР-активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая и анализируя экспериментальные данные, можно заключить, что образование кварцеподобной (берлинит) или тридимитоподобной модификаций безводного AlPO_4 обусловлено параметрами состояния частиц $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при различных режимах их термической дегидратации и термообработки AlPO_4 . Зависимость ЭР-активности AlPO_4 от условий получения обусловлена как его структурой, так и свойствами поверхности частиц, характеризующейся для высокодисперсных соединений наличием дефектных центров и подвижностью входящих в их состав атомов или ионов.

Рост ЭР-эффекта суспензий с увеличением температуры и продолжительности термообработки, скорее всего, связан с повышением концентрации дефектов за счет собственной термической разупорядоченности на поверхности частиц AlPO_4 , влияющей на поверхностную поляризацию в электрическом поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hao T.* Electrorheological Fluids: The Non-aqueous Suspensions, (Studies in Interface Science). V. 22. Cambridge, Massachusetts: Elsevier, 2005. 578 p.
2. *Hwang Y.H. et al.* An Electrorheological Spherical Joint Actuator for a Haptic Master with Application to Robot-Assisted Cutting Surgery // *Sens. Actuators, A.* 2016. V. 249. P. 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.08.033>
3. *Wang L., Gong X., Wen W.* Electrorheological Fluid and its Applications in Microfluidics // *Top Curr. Chem.* 2011. V. 304. P. 91–115. https://doi.org/10.1007/128_2011_148
4. *Chiolerio A., Quadrelli M B.* Smart Fluid Systems: The Advent of Autonomous Liquid Robotics // *Adv. Sci.* 2017. V. 4. № 7. P. 1700036 (18). <https://doi.org/10.1002/advs.201700036>
5. *Hines L. et al.* Soft Actuators for Small-Scale Robotics // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1603483 (43). <https://doi.org/10.1002/adma.201603483>
6. *Hong J.Y. et al.* Geometrical Study of Electrorheological Activity with Shape-Controlled Titania-Coated Silica Nanomaterials // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 347. № 2. P. 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.054>
7. *Block H., Kelly J.P.* Electro-Rheology // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1988. V. 21. P. 1661–1677.
8. *Ещенко Л.С., Лаевская Е.В., Коробко Е.В., Новикова З.А.* Получение наполнителей для ЭРС на основе гидратированного ортофосфата алюминия // *Тр. БГТУ. Сер. Химия.* 2015. № 3. С. 56–63.
9. *Ланко К.Н., Макашун В.Н., Уголев И.И.* Протонная структура кристаллического двуводного дигидротриполифосфата алюминия // *Журн. неорганической химии.* 1980. Т. 25. № 6. С. 1688–1691.
10. *Лаевская Е.В., Ещенко Л.С., Коробко Е.В., Новикова З.А., Унал Х.И.* Влияние структуры дигидрата ортофосфата алюминия на его электрореологическую активность // *Тепло- и массоперенос-2014: сб. науч. трудов. Минск: Институт тепло- и массопереноса имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2015. С. 263–270.*
11. *Ещенко Л.С., Понятовский О.В.* Особенности синтеза высокодисперсных алюмофосфатов состава $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Вес. Нац. акад. Наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2021. Т. 57. № 3. С. 310–319. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-310-319>
12. *Kotova N.P., Ivanov L.P.* Stability of Strontium Aluminophosphates in the System $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ at $T = 25-350^\circ\text{C}$ and $P = P_{\text{sat}} - 500 \text{ bar}$ // *Geochem. Int.* 2000. V. 38. P. 138–143.
13. *d'Yvoire F.* Etude des Phosphates d'Aluminium et de Fer Trivalent. I. L'orthophosphate Neutre d'Aluminium // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961. P. 1762–1776.
14. *Мелихов И.В.* Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 309 с.
15. *Ярославцев А.Б.* Химия твердого тела. М.: Научный мир, 2009. 328 с.