

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТИТАНФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ПИГМЕНТНОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА

Фосфаты титана и композиции на их основе обладают высокой химической и термической устойчивостью, что позволяет отнести их к материалам специального назначения, применяемым в различных отраслях техники [1,2].

В литературе описаны материалы фосфатного твердения на основе анатазной двуокиси титана ($r \leq 80$ мкм) и ортофосфорной кислоты [3]. Авторами изучено влияние технологических параметров (влияние температуры и режима термообработки, концентрации H_3PO_4) на физико-химические и механические свойства титанфосфатного цемента.

Согласно данным [4], замена анатазной двуокиси титана на рутильную модификацию приводит к увеличению прочностных свойств цемента. Однако сведений о возможности использования полученных титанфосфатных цементов в качестве неорганических клеев в литературе не обнаружено. Возможно, это связано с тем, что при температурах выше $350^\circ C$ происходит разупрочнение фосфатных материалов, обусловленное их дегидратацией, что влечет за собой резкое падение адгезионной прочности. Одной из попыток устранения этой трудности является переход к высокодисперсным системам, так как увеличение удельной поверхности частиц должно приводить к возрастанию их химической активности и, как следствие — к изменению свойств цемента.

Целью настоящей работы и явилось изучение свойств титанфосфатных цементов на основе пигментной двуокиси титана ($r \leq 1$ мкм) и ортофосфорной кислоты (89%). Следует отметить, что в литературе эти данные полностью отсутствуют.

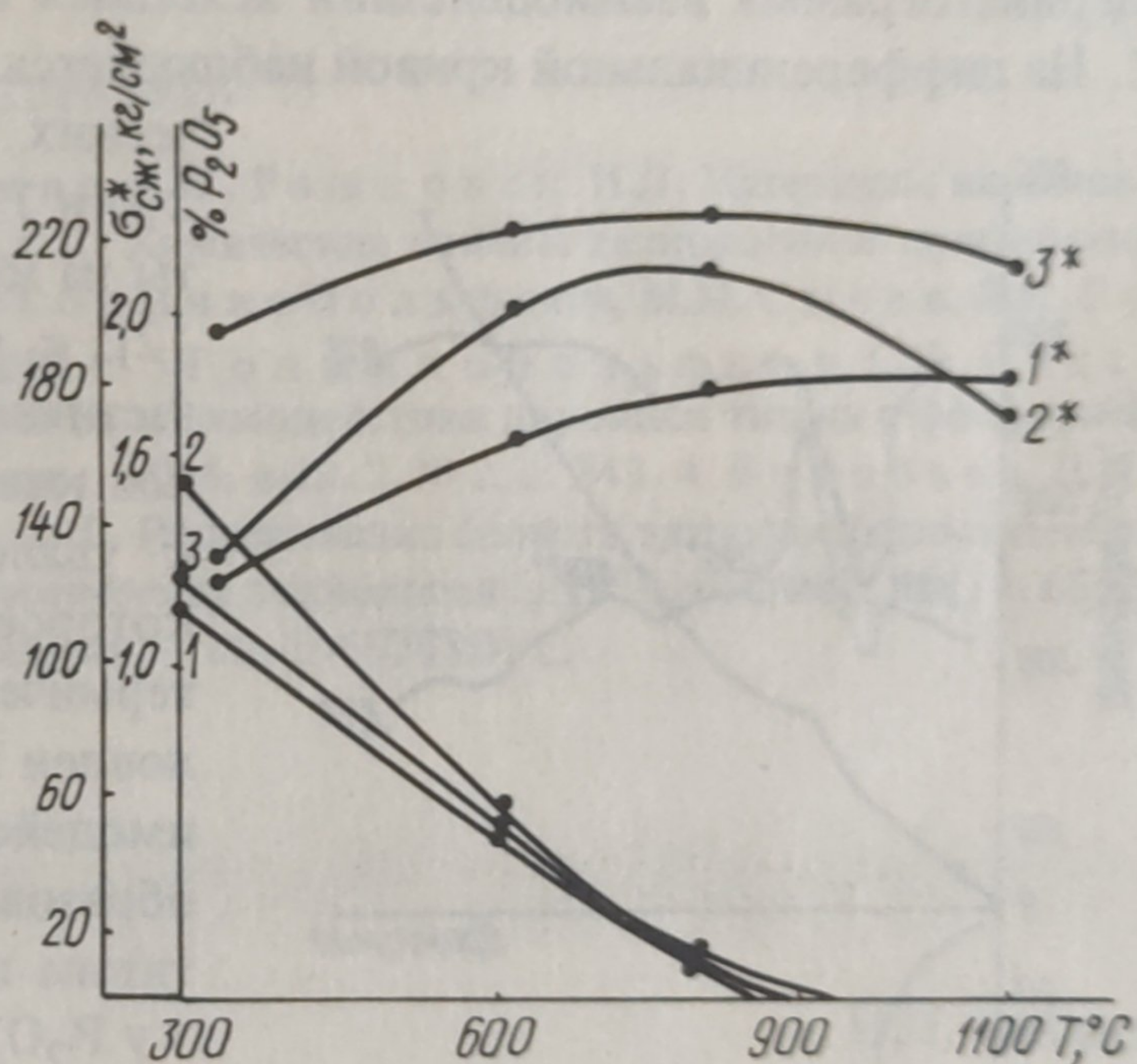
Выходными параметрами для определения оптимальных составов клеев-цементов выбраны адгезия к керамическим подложкам ($\sigma_{сдв}$) и химическая устойчивость в воде при температуре кипения, определяемая по методике [5]. Концентрация H_3PO_4 (89%) и скорость подъема температуры (20° в час) были оптимизированы на основании литературных сведений [2,3]. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Табл. 1. Зависимость открытой пористости (V), водопоглощения (W) и адгезионной прочности ($\sigma_{сдв}$) титанфосфатных цементов от соотношения $TiO_2 : P_2O_5$ и температуры термообработки

Соотношение $TiO_2 : P_2O_5$	Свойства титанфосфатных цементов						
	$\sigma_{сдв}, \text{кг/см}^2$					V, %	W, %
	300 ^o C	600 ^o C	700 ^o C	800 ^o C	1000 ^o C		
1,8	2,0	10,5	11,6	7,8	15,5	39,1	17,0
2,3	8,5	16,5	21,5	6,9	7,5	36,6	14,0
2,7*	15,0	39,5	32,0	3,85	8,0	25,3	9,9
3,1	28,0	55,0	48,0	6,6	2,0	26,1	10,1

* Соотношение исходных компонентов $TiO_2 : P_2O_5 = 3,1$ является предельным ввиду резкого увеличения вязкости системы и невозможности дальнейшего ввода пигментной TiO

Рис. 1. Зависимость предела прочности на сжатие ($\sigma_{сж}^*$) и химической устойчивости титанфосфатных цементов от температуры термообработки и соотношения $TiO_2 : P_2O_5$: 1 — 1,8; 2 — 2,3; 3 — 2,7.



Из приведенных на рис. 1 данных следует, что увеличение температуры термообработки композиций и соотношения $TiO_2 : P_2O_5$ сопровождается увеличением химической устойчивости цементов и возрастанием прочностных свойств. Причем зависимость прочности цемента от температуры имеет нелинейный характер: $\sigma_{сж}$ монотонно возрастает лишь до температур 750^oC. Дальнейшее увеличение температуры термообработки приводит к падению прочности образцов, наблюдаемой для всего исследованного интервала соотношений исходных компонентов.

Сопоставление полученных результатов с литературными данными [3,4] показывает, что использование в качестве наполнителя пигментной TiO_2 (табл. 1), несмотря на снижение открытой пористости (25–26% против 30–31%), снижает прочность титанфосфатного цемента приблизительно в 3 раза (264 против 790 кг/см²).

Однако специально поставленными исследованиями установлено, что использование в качестве наполнителя порошка TiO_2 ($r \leq 80$ мкм) приводит к получению композиций, практически не обладающих адгезионными свойствами ($\sigma_{\text{сдв}} = 1-2$ кг/см²).

Применение пигментной TiO_2 (см. табл. 1) позволяет увеличить адгезионные характеристики титанфосфатного цемента. Причем оптимальными условиями получения клеевого состава являются соотношения $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5 = 2,7:3,1$ и температура 750°C . Дальнейшее увеличение температуры до 1000°C вызывает резкое снижение значений $\sigma_{\text{сдв}}$, что объясняется, видимо, кристаллизацией аморфного фосфата титана, образующегося при взаимодействии двуокиси титана с H_3PO_4 [3].

Для выяснения процессов, протекающих при нагревании и твердении системы $\text{TiO}_2-\text{H}_3\text{PO}_4$, использовали дифференциально-термический анализ. Дериватограмма взаимодействия исходных продуктов представлена на рис. 2. На дифференциальной кривой наблюдается пять эффектов: три эндотермических и два экзотермических — при 240 и 770°C . Эндотермические эффекты на кривой ДТА отнесены, согласно [2], к удалению несвязанной воды и частичной поликонденсации фосфорной кислоты (140°C), а 290 и 500°C — к удалению конструкционной воды, которое протекает в две стадии. Экзотермический эффект при 240°C обусловлен протеканием химического взаимодействия исходных компонентов с образованием, согласно [3], фосфатов титана переменного состава ($x\text{TiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$).

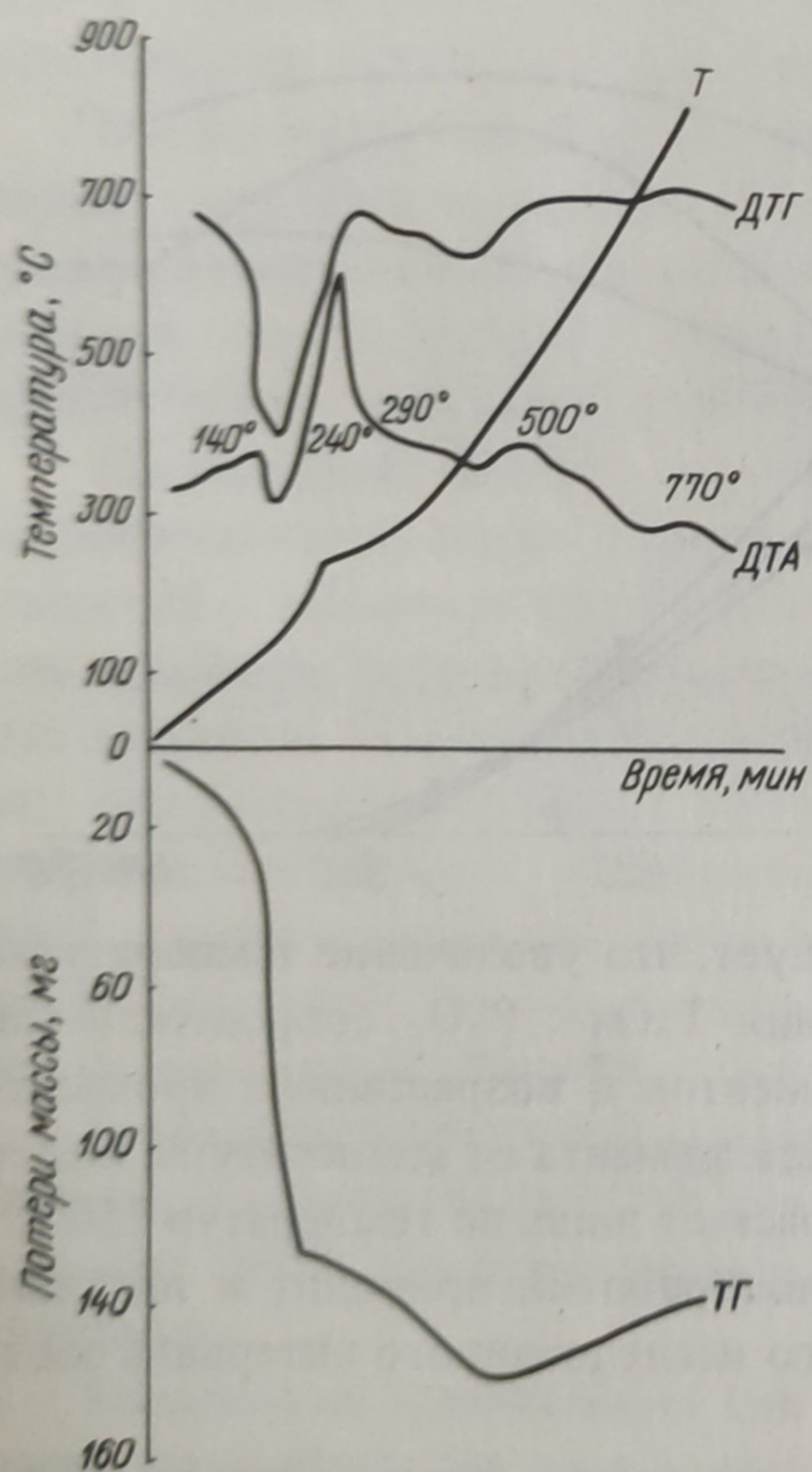


Рис. 2. Дериватограмма продуктов взаимодействия пигментной двуокиси титана с ортофосфорной кислотой. Скорость нагрева образца 8-10 град/мин; навеска — 0,1950г.

Исследованием химической устойчивости композиций установлено, что в интервале $240-300^\circ\text{C}$ резко снижается содержание водорастворимой P_2O_5 . Но для получения химически стойких материалов необходимо дальнейшее термоциклирование композиций с целью устранения гидролиза аморфного фосфата титана. Как следует из рис. 1, водорастворимая P_2O_5 присутствует в исследуемых образцах вплоть до $t=770^\circ\text{C}$. Выше нее P_2O_5 в фильтрате полностью отсутствует.

На рентгенограммах образцов, прокаленных при 800°C , регистрируются пики, характерные для пирофосфата титана. Поэтому экзотермический эффект при 770°C соответствует кристаллизации пирофосфата титана. Этим можно объяснить не только образование химически стойкого цемента, но и резкое снижение $\sigma_{\text{сдв}}$, так как, согласно [1], лучшей связующей способностью обладают системы, имеющие неупорядоченную аморфную структуру.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для получения титанфосфатных материалов, обладающих повышенной прочностью на сжатие, целесообразно применять грубодисперсные порошки ($r \leq 80 \text{ мкм}$). В случае использования цементов в качестве клеев необходимо применять ультрадисперсные порошки с размером частиц менее 1 мкм . Температура термообработки при этом не должна превышать 750°C . Полученный вывод был подтвержден экспериментальными фактами.

ЛИТЕРАТУРА

1. К о п е й к и н В.А., П е т р о в а А.П., Р а ш к о в а н И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. — М., 1976, 199 с.
2. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий/С.Л. Г о л ы н к о-В о л ь ф с о н, М.М. С ы ч е в, Л.Г. С у д а к а с, Л.И. С к о б л о.—Л., 1968, 192 с.
3. Г о л ы н к о-В о л ь ф с о н С.Л., С у д а к а с Л.Г. Вяжущие свойства продуктов взаимодействия двуоксида титана с фосфорной кислотой. — Неорганические материалы, 1966, вып. 2, № 2, с. 343.
4. В о р о б ь е в Н.И., Т и т о в В.П., П е т р у ш е н к о Л.Г. Исследование свойств титанфосфатных цементов. — Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология, 1979, вып. 22, № 1, с. 65.
5. Ш а р л о Г. Методы аналитической химии. — М., 1969, 1204 с.