

661
1740

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С. М. КИРОВА

На правах рукописи

ПЛЫШЕВСКИЙ Сергей Васильевич

661.862.1045.4(043.3)

**ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАФОСФАТОВ
АЛЮМИНИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЦЕЛЬЮ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В КАЧЕСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
С В Я З У Ю Щ И Х**

Специальность 05.17.01—технология
неорганических веществ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск — 1976

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им. С. М. Кирова на кафедре технологии неорганических веществ.

Научные руководители профессор, доктор технических наук ПЕЧКОВСКИЙ В. В.,

доцент, кандидат технических наук КУЗЬМЕНКОВ М. И.

Официальные оппоненты профессор, доктор технических наук ЩЕГРОВ Л. Н.,

доцент, кандидат технических наук ЯГЛОВ В. Н.

Ведущее предприятие Институт химических наук АН КазССР.

Защита состоится 6 октября 1976 г. в 10 час. на заседании специализированного совета К-497/3 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С. М. Кирова.

Адрес: 220630, г. Минск-50, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С. М. Кирова.

Автореферат разослан 20 августа 1976 г.

Ученый секретарь специализированного совета к. х. н. **Дзюба Е. Д.**

Актуальность проблемы. В настоящее время в условиях интенсивного развития техники особое значение приобретает поиск и разработка технологии получения связующих материалов с самыми разнообразными свойствами. Для нужд современной техники требуется создание новых связующих, обладающих всевозможными комплексами ценных свойств.

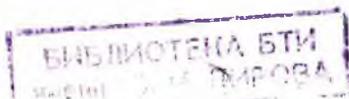
Возникает серьезная потребность в связующих, с помощью которых можно получать конструкционные материалы, способные выдерживать высокие температуры и одновременно обладать отличными механическими, диэлектрическими, оптическими и другими свойствами. В качестве таких связующих можно рекомендовать стекловидные метафосфаты алюминия и щелочноземельных металлов, перспективность и целесообразность применения которых показана в данной работе. Обладая указанным комплексом свойств, они обуславливают получение различных термостойких материалов с высокими техническими характеристиками.

Цель работы. Исследование состава, полимерного строения и других физико-химических свойств стекловидных метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов, установление возможности использования их в качестве связующих и разработка условий получения с заданными свойствами.

Научная новизна. Разработана методика определения содержания воды и определена средняя степень полимеризации (\bar{n}) труднорастворимых стекловидных метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов. Изучено влияние различных факторов на величину \bar{n} . Определены некоторые элементы структуры стекловидного $Al(PO_3)_3$. Исследована бинарная система $M(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$, где M - Mg, Ca, Sr, Ba, построены диаграммы состояния и изучены свойства метафосфатов и их "сополимеров". Изучены физико-химические процессы твердения материалов, изготовленных на метафосфатном связующем. Исследовано влияние величины \bar{n} на прочностные характеристики материала. Определены технологические параметры получения стекловидных метафосфатов с заданными свойствами.

Практическая ценность. Разработаны составы метафосфатных связующих, обладающих широкой диапазоном свойств. Показана эффективность применения стекловидных метафосфатов в качестве связующих в термостойких материалах: нагревостойких сварочных компаундах, абразивных инструментах, огнеупорах.

Ожидаемый экономический эффект от использования метафосфата ба-



рыи и "сополимеров" системы $Ba(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$ околоэвтектического состава в компаундах, применяемых в электротехническом оборудовании, за счет повышения рабочих температур, по данным ВНИИЭМ, составляет около 140 тыс.руб. в год.

Применение метафосфата кальция в качестве связующего в абразивных инструментах на опытно-механическом заводе Минпромстроя БССР позволило получить годовой экономический эффект 81,5 тыс.руб.

Предложена технологическая схема получения метафосфатов.

А п р о б а ц и я р а б о т ы . Результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях института в 1971-1975 г.г., на УИ Всесоюзной конференции по технологиям неорганических веществ и минеральных удобрений (Минск, 1970 г.), на III Всесоюзном совещании по фосфатам (Рига, 1971 г.), на Республиканском совещании "Новые легконлазкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла (Рига, 1973 г.), на Всесоюзном совещании "Сырьевые материалы для оптических сред" (Москва, 1974 г.).

П у б л и к а ц и и . По теме диссертации опубликовано 12 статей и получено 5 авторских свидетельств и положительных решений на изобретения.

О б ъ е м р а б о т ы . Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 220 наименований работ отечественных и зарубежных авторов, и приложений. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц и 46 рисунков.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Стекловидные метафосфаты алюминия и щелочноземельных металлов обладают рядом специфических свойств, обуславливающих возможность применения их во многих областях техники.

Полимерное строение, способность указанных метафосфатов взаимодействовать с тугоплавкими соединениями по реакции присоединения, а также удачное сочетание химических и физических свойств позволяют использовать их в качестве связующих в термостойких материалах.

Применение связующего в той или иной области техники обусловлено его технологическими и эксплуатационными характеристиками. Оценить их у метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов не представлялось возможным из-за малочисленности сведений по свойствам.

Одной из существенных характеристик метафосфатов как связующих является степень полимеризации. Полимерное строение метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов в настоящее время мало изучено. Под-

хая растворимость в воде не позволяет исследовать их известными методами химии полимеров. В результате очевидна трудность установления технологических условий получения указанных метафосфатов с заданной степенью полимеризации. В этой связи для изучения полимерного строения выбранных объектов исследования, определения факторов, влияющих на величину \bar{n} , возникает необходимость в привлечении комплекса современных физических и химических методов исследования, разработки новых методик.

Создание конкретных технических материалов с использованием метафосфатного связующего выдвигает также требования по получению модифицированных метафосфатов с определенным сочетанием свойств. Для этого необходимо было исследовать систему $M(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$, где $M - Mg, Ca, Sr, Ba$, построить диаграммы состояния и изучить свойства метафосфатов и их "сополимеров".

На основании анализа конкретных вопросов, возникающих при решении задачи получения метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов и использования их в качестве связующих были намечены следующие этапы выполнения работы:

1. Изучение анионного состава и полимерного строения стекловидных метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов.
2. Определение физических и химических свойств метафосфатов, исследование влияния степени полимеризации на свойства метафосфатов и композиционного материала.
3. Установление возможности использования метафосфатов и "сополимеров" системы $M(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$ в качестве связующих в конкретных технических материалах.
4. Определение условий синтеза стекловидных метафосфатов с заданными свойствами и разработка технологической схемы их получения.

СИНТЕЗ СТЕКЛОВИДНЫХ МЕТАФОСФАТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Метафосфаты алюминия и щелочноземельных металлов получали термической дегидратацией соответствующих однозамещенных ортофосфатов. Последние синтезировали из карбонатов и гидроксидов металлов и H_3PO_4 квалификации "чда". Плавление метафосфатов проводили в платиновых тиглях в интервале температур 1000-1400°C в обычной атмосфере, в тигле сухого воздуха и в вакууме. Охлаждали образцы в дигидро для отливки на металлическую плиту после выдерживания расплава при конечной температуре в течение одного часа.

Химический анализ проводили по стандартной методике.

Анионный состав и степень полимеризации устанавливали с использо-

ванием комплекса методов, включающих бумажную хроматографию, потенциометрическое титрование, спектральную люминесценцию в сочетании с электронной микроскопией, дифференциальную термобарометрию (ДТБ).

Строение метафосфатов изучали методами спектральной люминесценции, электронной микроскопии и рентгенографии.

Химическую устойчивость определяли в 2%-ных растворах NaOH , HCl и H_3PO_4 по потере в весе порошка с размером частиц 0,25-0,5 мм, гидротехническую устойчивость - по методу Тернера.

Температуру размягчения и кристаллизации определяли методом ДТА, температуру стеклования (t_g), начала деформации (t и.д.) и коэффициент термического расширения (α) - dilatометрическим методом.

Плотность определяли гидростатическим взвешиванием в толуоле.

Исследование системы $\text{M}(\text{PO}_3)_2\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ проводили с применением методов ДТА, ИКС и рентгенофазового анализа.

Физико-механические, электрические и др. свойства материалов, полученных с использованием метафосфатов, определяли по принятым для них стандартным методикам.

АНИОННЫЙ СОСТАВ И ПОЛИМЕРНОЕ СТРОЕНИЕ СТЕКЛОВИДНЫХ МЕТАФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Данные бумажной хроматографии и потенциометрического титрования показали, что растворы поликислот, полученные при ионообменном растворении метафосфатов щелочноземельных металлов с H^+ катионитом (Дуэкс 50Х12, КРС 2а), содержат высокомолекулярные фосфаты ($n > 7$), олигофосфаты ($n = 4-7$) и следы орто-, пиро- и триполифосфата, а также триметафосфата. Средняя степень полимеризации (\bar{n}) $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ в растворе установлена равной 10, 20, 23 и 26 атомов фосфора в цепи соответственно. При этом величина \bar{n} зависит от времени контактирования образца со смолой. Так, с увеличением продолжительности растворения $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ с 15 до 240 мин. она уменьшается с 26 до 19. Установлено также, что в растворах метафосфатов 8-12% P_2O_5 находится в составе кольцевых фосфатов, содержание которых снижается с повышением длительности растворения.

Весьма низкая степень полимеризации метафосфатов щелочноземельных металлов по сравнению с известной величиной \bar{n} для NaPO_3 (110-500), позволяет заключить, что при ионообменном растворении происходит разрушение их анионной структуры. Поэтому полученные таким путем данные не отражают истинного значения средней степени полимеризации исследуемых метафосфатов. Их можно использовать лишь в качестве относительной характеристики стекловидных метафосфатов. При этом установлено, что найденная величина \bar{n} у метафосфатов имеет тенденцию к возрастанию

в ряду $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$, причем она понижается с увеличением температуры их синтеза.

Эта закономерность изменения степени полимеризации метафосфатов в растворе была подтверждена данными спектрально-люминесцентного метода исследования их монокристаллических образцов.

В метафосфатах обнаружено существование двух центров свечения люминесценции ионов активатора — короткое, τ_1 , и длительное, τ_2 , указывающие на то, что структура их является микрогетерогенной. Высказано предположение, что центры свечения связаны с существующими в метафосфатах группировками с короткими (I) и длинными (II) цепочками соответственно. Установлена корреляция между изменением длительности, интенсивности свечения люминесценции и степенью полимеризации. Показано, что вследствие убывания короткоцепочечных группировок, о чем свидетельствует снижение интенсивности свечения коротковолнового края полосы люминесценции, степень полимеризации метафосфатов возрастает в ряду $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$. Поскольку уменьшается длительность люминесценции (τ_1 , τ_2) с ростом температуры синтеза метафосфатов, сделан вывод об укорачивании цепей в группировках I, II и, следовательно, о понижении величины \bar{n} метафосфатов.

Как показало электронно-микроскопическое исследование микрогетерогенной структуры метафосфатов, однородность ее возрастает с ростом радиуса катиона. Повышение температуры синтеза приводит к уменьшению количества и укрупнению микрообластей от 0,02 до 0,10 мкм.

На основании сопоставления данных спектральной люминесценции и электронной микроскопии сделан вывод, что субмикроскопические области микрогетерогенности являются короткоцепочечными образованиями, а длинные цепи представляют матрицу стекловидного метафосфата.

Таким образом, можно констатировать, что степень полимеризации стекловидных метафосфатов щелочноземельных металлов зависит от температуры синтеза и вида катиона.

Изменение степени полимеризации метафосфатов от температуры синтеза обусловлено в основном двумя факторами: содержанием воды и величиной потери P_2O_5 . На счет удаления воды в расплаве метафосфата идет процесс полимеризации, а вследствие потери P_2O_5 — деполимеризации. Установлено, что улетучивание P_2O_5 из расплава метафосфатов довольно значительное. Для метафосфатов щелочноземельных металлов оно достигает при $1400^\circ C$ 1–2, для метафосфата алюминия 3–4% вес.

В связи с этим для управления процессом синтеза исследуемых метафосфатов и получения их с заданной степенью полимеризации достаточно определить условия, от которых зависят указанные факторы.

Поскольку, как было показано, абсолютную величину \bar{n} метафосфатов нельзя установить экспериментальным путем, предложен расчетный метод

ее определения с использованием уравнения Ван-Везера $(H_2O+MO)/P_2O_5 = (\bar{n} + 2)/\bar{n}$. Применение этого уравнения требует довольно точной оценки содержания воды и P_2O_5 в метафосфатах. Однако определение воды в стекловидных образцах известными методами, основанными на переводе их в расплав, связано с большой погрешностью из-за улетучивания P_2O_5 . Кроме того, данные этих методов не могут быть достоверными, поскольку присутствующая в стекловидных метафосфатах вода удаляется при нагревании в температурных интервалах их превращений до перехода в расплав.

В связи с этим разработан способ определения воды с привлечением метода ДТБ, чувствительность которого позволяет фиксировать до 10^{-6} г воды. Метафосфат нагревается в закрытом объеме с постоянно поддерживаемым вакуумом (10^{-2} мм рт.ст.) до полного удаления воды в газовую фазу без перевода в расплавленное состояние во избежание появления паров P_2O_5 .

Установлен различный характер удаления воды из монолитных и измельченных образцов метафосфатов. Из монолитных образцов вода удаляется в трех температурных областях, причем преимущественно при кристаллизации метафосфатов, из измельченных - в пяти. Появление новых температурных областей ее удаления с максимумами при 130° и $350^\circ C$ не зависит от вида катиона метафосфата и обусловлено образованием в процессе измельчения поверхностных гидроксильных групп и сорбцией на них молекулярной воды.

Наиболее достоверной величиной, характеризующей содержание воды в метафосфатах, является количество ее, определяемое в монолитных образцах. Измельчение метафосфатов приводит к завышению данных по содержанию воды в 3-5 раз.

Стекловидные метафосфаты алюминия и щелочноземельных металлов, полученные на воздухе из однозамещенных ортофосфатов, содержат 0,02-0,13 вес.% воды. Содержание ее в метафосфатах возрастает в ряду $Mg \rightarrow Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca \rightarrow Al$.

Количество воды в метафосфатах существенно зависит от температуры синтеза, давления, содержания водяных паров в атмосфере, способа охлаждения расплава. С повышением температуры синтеза содержание воды уменьшается и достигает некоторого постоянного значения, определяемого равновесным давлением водяных паров в расплаве и атмосфере. Так, для $Ca(PO_3)_2$ температура, выше которой содержание воды остается постоянным, равно примерно $1200^\circ C$.

Полученные данные о состоянии воды в метафосфатах являются ценными для установления оптимальных условий получения как стекловидных метафосфатов, так и многокомпонентных фосфатных стекол с минимальным содержанием воды.

На основании полученных данных по содержанию воды и потере P_2O_5 с использованием ЭВМ рассчитана средняя степень полимеризации стекловидных метафосфатов (табл. I).

Таблица I
Средняя степень полимеризации метафосфатов щелочноземельных металлов

Метафосфат	Температура синтеза, °C	Содержание в молях		Средняя степень полимеризации, \bar{n}
		P_2O_5	H_2O	
$Mg(PO_3)_2$	1200	0,9880	0,0023	138
	1300	0,9706	0,0021	62
	1000	0,9945	0,0104	126
$Ca(PO_3)_2$	1100	0,9837	0,0084	79
	1200	0,9684	0,0060	52
	1300	0,9656	0,0060	48
$Sr(PO_3)_2$	1400	0,9609	0,0060	43
	1100	0,9886	0,0107	90
$Ba(PO_3)_2$	1000	0,9967	0,0115	135

О достоверности расчетного метода определения величины \bar{n} по содержанию воды и P_2O_5 свидетельствует хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений \bar{n} , выполненных для стекловидного $MgPO_3$.

Расчетные значения \bar{n} , приведенные в таблице I, подтверждают выводы, полученные экспериментальным исследованием, что величина средней степени полимеризации у метафосфатов возрастает в ряду $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$. (сравнение при одинаковых условиях синтеза).

Показано, что существенное влияние на величину \bar{n} оказывает температура синтеза. Возрастающая с повышением температуры потеря P_2O_5 резко снижает степень полимеризации метафосфатов. Содержание воды оказывает большое влияние на величину \bar{n} лишь в области высоких ее значений.

Установлено, что средняя степень полимеризации стекловидного $Al(PO_3)_3$ значительно ниже, чем метафосфатов щелочноземельных металлов ($\bar{n} = 8$). Это является следствием больших потерь P_2O_5 при синтезе его в обычных условиях. Поскольку, как свидетельствуют литературные данные, в полимеризации фосфорнокислородных цепей могут участвовать ионы Al^{3+} , находящиеся в тетраэдрической координации, изучено координационное состояние их в стекловидном $Al(PO_3)_3$. Обработкой реп-

Рентгенографических данных с помощью ЭВМ получены значения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и радиального распределения электронной плотности. Установлен ближний порядок расположения атомов. Межатомные расстояния первой координационной сферы в стекловидном $Al(PO_3)_3$ имеют значения (Å): P-O - 1,59; Al-O - 1,7-1,9; O-O - 2,54; P-P - 2,22. Угол P-O-P определен равным 180° .

Анализ первого максимума на кривой радиального распределения электронной плотности, отвечающего расстояниям P-O и Al-O, показывает, что в метафосфате ионы Al^{3+} находятся в тетраэдрической и октаэдрической координации. Определено при этом соотношение полиэдров AlO_4 и AlO_6 , равное 2:1. Существование двух типов полиэдров можно объяснить прежде всего нестехиометрическим составом метафосфата алюминия. С увеличением дефицита P_2O_5 в $Al(PO_3)_3$ возрастает количество ионов Al^{3+} в октаэдрической координации.

За счет тетраэдрически координированных ионов Al^{3+} , участвующих в образовании тригетерополимерных цепей, степень полимеризации $Al(PO_3)_3$ в действительности должна быть выше установленной.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОВИДНЫХ МЕТАФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Определены свойства метафосфатов (табл.2), имеющие важное значение для оценки технологических и эксплуатационных характеристик их как связующих.

Таблица 2
Свойства стекловидных метафосфатов

Наименование характеристик	$Mg(PO_3)_2$		$Ca(PO_3)_2$		$Sr(PO_3)_2$		$Ba(PO_3)_2$		$Al(PO_3)_3$	
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Плотность, г/см ³	2,444	2,634	3,208	3,327	2,618					
Показатель преломления (n_D)	1,496	1,560	1,565	1,583	1,523					
Температура стеклования (T_g), °C	540	518	508	462	770					
Температура начала деформации (Т н.д.), °C	562	544	514	476	812					
Температура кристаллизации (T_c), °C	700	685	610	565	900					
Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6}$ град. ⁻¹	78	108	127	141	61					

	1	2	3	4	5	6
Химическая устойчивость (% потери веса) в 2% растворах:	NaOH	39,9	19,7	2,1	1,4	0,8
	HCl	53,0	37,9	33,3	9,3	2,5
	H ₃ PO ₄	8,8	12,2	5,9	0,8	0,4
Гидролитическая устойчивость (% потери веса) по методу Тернера		6,37	22,15	1,55	0,43	0,01
Удельное электро-сопротивление, ом·см:	20°C	$4,1 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{12}$
	700°C	$5,5 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$	$4,4 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^9$
Диэлектрическая проницаемость ($f = 10^6$ гц)		5,11	7,03	7,72	9,89	4,87
Тангенс угла диэлектрических потерь ($f = 10^6$ гц)		40	75	80	95	23

Из данных таблицы 2 видно, что свойства метафосфатов зависят прежде всего от вида катиона. Резко отличаются свойства стабильного $Al(PO_3)_3$.

На примере метафосфата кальция изучено влияние средней степени полимеризации метафосфатов на некоторые их свойства (табл.3), а также на прочностные характеристики композиционного материала на основе корунда (табл.4).

Таблица 3
Влияние величины \bar{n} на свойства $Ca(PO_3)_2$

Наименование свойств	Средняя степень полимеризации, \bar{n}					
	126	79	52	48	43	
	1	2	3	4	5	6
Плотность, г/см ³	2,634	2,668	2,673	2,689	2,709	
Температура стеклования, °C	518	522	525	528	540	
Температура начала деформации, °C	544	545	550	548	554	
Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-7}$ град ⁻¹ (к.т.р.)	108	109	109	110	114	

	1	2	3	4	5	6
Химическая устойчи- вость (% потеря ве- са) в растворах:						
NaOH	19,7	18,9	18,2	14,9	8,0	
HCl	37,9	40,6	48,5	50,9	62,1	
H ₃ PO ₄	12,2	11,5	12,0	13,2	18,0	

Таблица 4
Влияние длины цепи и количества связующего на прочность при сжатии образцов на основе корунда

Связующее	Средняя степень полимеризации, %	Количество связующего, % вес.	Прочность при сжатии, кг/см ²
I,3CaO·P ₂ O ₅	6	5	28
	6	10	51
	6	20	74
	6	30	108
	6	35	128
I,1 CaO·P ₂ O ₅	18	35	138
CaO·P ₂ O ₅	48	35	156
	52	35	157
	79	35	165
	126	35	168

По данным таблиц 3,4 видно, что лучшими технологическими и эксплуатационными свойствами будут обладать метафосфатные связующие с более высокой степенью полимеризации.

Проведенные исследования метафосфатов позволили установить область практического применения их в качестве связующих - создание термостойких материалов.

Весьма перспективным является использование метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов в электротехнической промышленности для производства электроизоляционных материалов, в котором в наиболее полной мере реализуются ценные свойства указанных метафосфатов: высокая реакционная способность, термическая устойчивость, электрические характеристики, сравнительно низкие температуры размягчения, плавления.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $M(\text{PO}_3)_2$ - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ И СВОЙСТВ "СОПОЛИМЕРОВ" МЕТАФОСФАТОВ

Проведено испытание метафосфатов в качестве связующих в электроизоляционных высоконагревостойких заливочных компаундах, предназначенных для защиты обмоток и других узлов высоконагревостойкого электротехнического оборудования. Исходя из совокупности предъявляемых в компаундах требований в отношении свойств и технологичности, были получены модифицированные метафосфаты, обладающие определенным сочетанием свойств.

Для этого предварительно была исследована бинарная система метафосфатов $M(\text{PO}_3)_2$ - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, где M - Mg , Ca , Sr , Ba ; построены диаграммы состояния и изучены свойства "сополимеров" соответствующих метафосфатов. Полученные диаграммы состояния метафосфатов отнесены к простым эвтектическим. Между $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и метафосфатами щелочноземельных металлов отсутствует химическое взаимодействие.

На основе анализа литературных и полученных данных по бинарным системам с участием метафосфатов щелочноземельных металлов сделано заключение, что с увеличением заряда катиона другого метафосфата системы характер взаимодействия в ней изменяется от образования химических соединений к образованию твердых растворов и эвтектик.

Определены химические, термические, электрические и другие свойства "сополимеров" метафосфатов в исследованной системе. Показано, что $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ оказывает модифицирующее действие на свойства метафосфатов щелочноземельных металлов. По результатам dilatометрического исследования сделан вывод, что $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ в "сополимерах" системы сохраняет свою структуру, т.е. ион Al^{3+} образует тетраэдры AlO_4 , присутствие которых благоприятно сказывается на химических и электрических свойствах "сополимеров" метафосфатов. Повышается их гидролитическая устойчивость, особенно в системах с $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, возрастает на 1-2 порядка удельное электрическое сопротивление при высоких температурах. Одновременно понижается диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Построены диаграммы "состав - свойства" "сополимеров" метафосфатов. Установлено, что температура размягчения и кристаллизации их возрастает с увеличением содержания $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. На диаграммах определены области составов, в которых происходит последовательное образование кристаллических фаз, отвечающих индивидуальным метафосфатам. Установлено резкое возрастание температуры кристаллизации у "сополимеров" околоэвтектических составов.

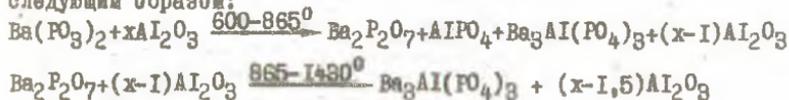
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ

Было установлено, что лучшими свойствами для использования в заливочных компаундах обладают связующие в системе $Ba(PO_3)_2 - Al(PO_3)_3$, в частности "сополимеры" с содержанием $Al(PO_3)_3$ до 20% мол. Они обладают хорошей адгезией к электротехнической стали, имеют близкий к ним коэффициент термического расширения, минимальную температуру плавления ($830-865^\circ C$), а также электросопротивление на 1-3 порядка выше, чем у других метафосфатов.

Определены исходные составы заливочных компаундов, содержащие электрокорунд, метафосфат, пластифицирующую добавку. Установлено оптимальное содержание в них метафосфата, равное 30-34% вес. С целью определения режима термообработки компаундов изучен механизм термических превращений. Показано, что до $600^\circ C$ изменения в компаунде обусловлены в основном превращениями в пластификаторах, а также размягчением и кристаллизацией стекловидного метафосфата. Однако уже в интервале $450-600^\circ C$ в нем отмечается появление пирофосфата бария - продукта взаимодействия в твердой фазе между метафосфатом и корундом. С повышением температуры термообработки количество $Ba_2P_2O_7$ возрастает. В интервале $800-865^\circ C$, вследствие плавления $Ba(PO_3)_2$, происходит почти мгновенное взаимодействие его с корундом. В результате реакции метафосфата с корундом выделяется значительно большее количество тепла, чем требуется его на плавление метафосфата.

Основными продуктами указанного взаимодействия являются пирофосфат бария, ортофосфат алюминия и смешанный ортофосфат бария и алюминия. Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к снижению содержания $Ba_2P_2O_7$ в компаунде, что свидетельствует о продолжающихся в нем твердофазных процессах. После плавления $Ba_2P_2O_7$ ($1430^\circ C$) компаунд состоит в основном из Al_2O_3 , $AlPO_4$ и $Ba_3Al(PO_4)_3$.

Химизм термических превращений в компаунде можно представить следующим образом:



Сделан вывод, что в основе твердения материала на метафосфатном связующем лежат процессы плавления-кристаллизации. Кристаллизуются при этом продукты химического взаимодействия метафосфата и наполнителя.

Электрические и физико-механические свойства компаундов (табл. 5) изучены во Всесоюзном научно-исследовательском институте электроизоляционных материалов.

Таблица 5

Электрические и физико-механические свойства
компанудов, полученных с использованием метафосфатов

Наименование свойств	С использованием "олигоимеров" системы Ва(А)З ₂ -Al(PO ₃) ₃	С использованием жидкого алмаз-фосфатного связующего			
		АФ-5	АФС-4	Ж-4	
Электрическое сопротивление (ом·см):	20°C	1,3·10 ¹²	2,9·10 ⁹	1,8·10 ¹⁰	2,0·10 ¹⁰
	300°C	3,3·10 ¹²	6,0·10 ⁹	5,0·10 ¹¹	9,0·10 ¹²
	600°C	8,7·10 ⁹	7,0·10 ⁷	7,0·10 ⁸	8,0·10 ⁹
	900°C	1,5·10 ⁸	-	-	1,2·10 ⁷
Электрическое сопротивление (ом·см) после увлажнения при $\psi=95\pm 3\%$ и 20°C в течение:	1 суток	1,5·10 ⁹	1,0·10 ⁷	-	1,5·10 ⁷
	2 суток	3,4·10 ⁸	4,0·10 ⁶	-	3,2·10 ⁸
	5 суток	1,8·10 ⁸	9,0·10 ⁵	-	1,0·10 ⁶
	12 суток	6,2·10 ⁷	8,0·10 ⁵	-	1,0·10 ⁶
	Электрическая прочность, кв/мм:	20°C	3,0-5,6	2,2-2,7	2,5-3,0
	900°C	0,9-1,0	-	-	0,80
Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см ² :	20°C	343-404	220	-	327
	900°C	462	-	-	281
Ударная вязкость, кгс·см/см ² :	20°C	1,1-1,4	0,7	0,7-0,8	0,8-0,9
	900°C	1,5-1,7	-	-	-
Удельный вес, г/см ³		3,43-3,47	-	-	-
Объемный вес, г/см ³		2,74-2,84	-	-	-
Общая пористость, %		18,1-20,6	от 25 до 35		
Открытая пористость, %		5,4-6,0	-	-	-
Линейная усадка, %		0,7-1,5	-	-	-
Весовое водопоглощение, %		1,9-2,4	-	-	-
Коэффициент термического расширения, $\cdot 10^{-6}$ град. ⁻¹ (к.т.р.)		93-102	26-76	-	-

Данные таблицы 5 показывают, что компануды на метафосфатном связующем по сравнению с известными обладают значительно лучшими свойствами. Они имеют более высокое удельное электропротивление, элек-

трическую и механическую прочность, высокую пористость, усадку и водопоглощение, близкое к электротехнической стали значение к.т.р.

Электрические свойства компаундов с использованием метафосфатов позволяют повысить диапазон рабочих температур электротехнического оборудования на 200-300°C.

Установлена также возможность применения метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов в качестве связующих в других технических материалах, в частности для изготовления огнеупоров, абразивных инструментов. Метафосфаты существенно повышают их эксплуатационные характеристики. Абразивный инструмент при этом может быть эффективно использован для шлифования относительно вязких сталей, сплавов и т.д.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ПРИНЦИПАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАФОСФАТОВ

Установленное влияние различных факторов на синтез и физико-химические свойства стекловидных метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов, а также свойств метафосфатов на технологические и эксплуатационные характеристики материалов, изготовленных с использованием их в качестве связующих, позволили определить оптимальные технологические параметры получения указанных стекловидных метафосфатов.

Температура синтеза их не должна превышать температуру плавления более, чем на 50-100°C. Продолжительность выдержки при конечной температуре определяется временем полного перехода в расплав исходного продукта. Компенсация потери P_2O_5 из расплава осуществляется за счет 2-5%-ного избытка H_3PO_4 , подаваемого на стадии нейтрализации.

Предложена принципиальная технологическая схема получения метафосфатов (рис.), включающая стадии разбавления H_3PO_4 , нейтрализации, сушки и частичной прокалики растворов однозамещенных ортофосфатов в распылительной сушилке, плавления их в полимеризационной печи при заданной режиме, грануляции и помола стекловидного продукта.

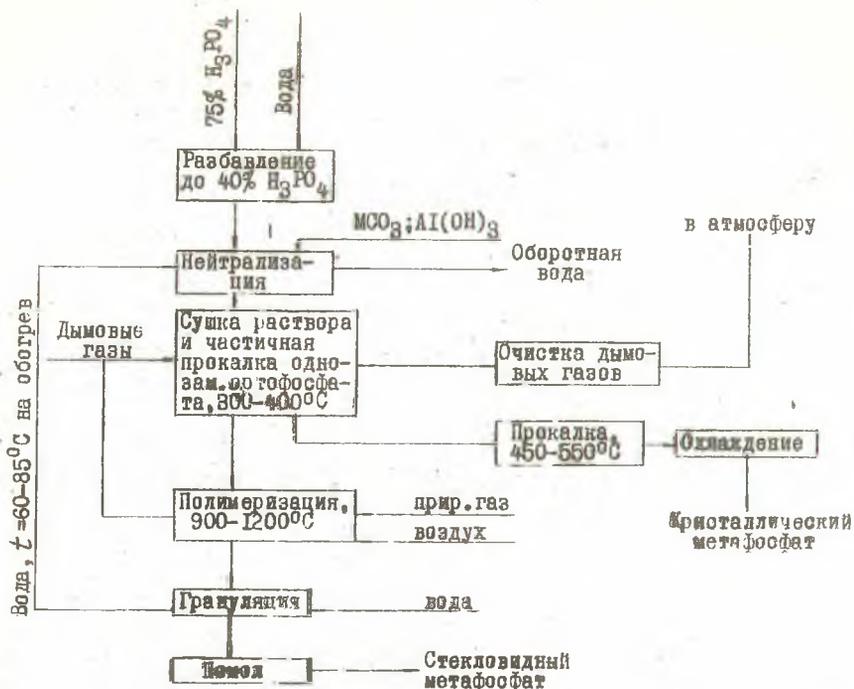


Рис. Технологическая схема получения метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов.

Предложенная технологическая схема позволяет получать также кристаллические порошкообразные метафосфаты.

На основании выполненных в настоящей работе исследований сделаны следующие выводы.

В В О Д Ы

1. Различными методами физико-химического анализа изучено полимерное строение стеклообразных метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов. Установлено, что они имеют высокомолекулярное строение.

2. Разработан прецизионный способ определения содержания воды в метафосфатах с использованием метода дифференциальной термобарометрии. Показано, что $Mg(PO_3)_2$, $Ca(PO_3)_2$, $Sr(PO_3)_2$, $Ba(PO_3)_2$ и $Al(PO_3)_3$, полученные из соответствующих однозамещенных ортофосфатов, содержат воду в количестве 0,02; 0,09; 0,05; 0,07 и 0,13 вес. % соответственно.

3. Установлено, что содержание воды и потеря P_2O_5 существенно зависят от условий синтеза метафосфатов. На количество остаточной воды влияет температура, давление, парциальное давление водяных паров, продолжительность синтеза, способ охлаждения расплава.

Выявлено, что повышение температуры оказывает влияние на удаление остаточной воды лишь до определенного для каждого метафосфата температурного предела, выше которого количество ее остается неизменным.

4. Определена средняя степень полимеризации стекловидных метафосфатов щелочноземельных металлов по содержанию в них воды и P_2O_5 . С помощью ЭВМ составлена таблица зависимости \bar{n} от количества воды и P_2O_5 в метафосфатах. Показано, что средняя степень полимеризации образцов, синтезированных в атмосферных условиях, равна 42-138.

Она значительно возрастает с уменьшением содержания воды и потерь P_2O_5 при синтезе метафосфатов.

5. Определена средняя степень полимеризации стекловидного $Al(PO_3)_3$, равная 8. Изучено его радиальное распределение электронной плотности и определены основные элементы структуры. Установлено, что ионы Al^{3+} в нем находятся в тетраэдрической и октаэдрической координации, соотношение которых определено равным 2:1. Показано, что величина \bar{n} и соотношение полиэдров зависит от потери P_2O_5 в процессе синтеза $Al(PO_3)_3$. С увеличением содержания в нем $[AlO_4]$ степень полимеризации $Al(PO_3)_3$ возрастает за счет участия тетраэдров в построении полимерных цепей.

6. Изучены химические, термические, электрические и др. свойства стекловидных метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов. Показано, что на свойства их существенное влияние оказывает как природа катиона, так и степень полимеризации. С ростом степени полимеризации понижается их плотность, коэффициент термического расширения, температура стеклования и начала деформации, возрастает химическая устойчивость в растворах кислот, а также прочностные свойства композиционных материалов на основе корунда.

7. Исследована система $M(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$. Построены диаграммы состояния, являющиеся простыми эвтектическими. Изучены свойства "сополимеров" метафосфатов в системе. Показано, что модифицирование метафосфатов щелочноземельных металлов метафосфатом алюминия повышает их электроизоляционные показатели, химическую устойчивость и др. Позволяет получить их с определенным сочетанием свойств.

8. Установлено, что метафосфаты алюминия и щелочноземельных ме-

таллов и их "сополимеры" могут быть использованы в качестве связующих в термогенных материалах.

Испытание метафосфатов в электроизоляционных высоконагревостойких заливочных компаундах, абразивных инструментах, огнеупорных материалах показало, что метафосфаты позволяют получать их с высокими техническими характеристиками.

Экономический эффект от использования метафосфатов в электротехнической промышленности по данным Всесоюзного научно-исследовательского института электроизоляционных материалов составит 140 тыс. руб. в год.

Применение абразивного инструмента на метафосфатном связующем на опытно-механическом заводе Минпромстроя БССР позволило получить годовой экономический эффект около 30 тыс. руб.

9. На основании данных изучения полимерного строения и свойств стекловидных метафосфатов алюминия и щелочноземельных металлов, испытания их в качестве связующих в термогенных материалах определены технологические параметры получения метафосфатов с высокой степенью полимеризации и предложена принципиальная технологическая схема производства.

Технологическая схема производства метафосфатов принята и внедрена на Гомельском химическом заводе.

Содержание диссертации отражено в публикациях:

1. Кузьменков М. И., Печковский В. В., Ржевский М. Б., Плышевский С. В. Электронномикроскопическое и спектрально-люминесцентное исследование стекловидных метафосфатов кальция и магния. Тезисы VII Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, Минск, 1970, стр. 6, 7.
2. Кузьменков М. И., Печковский В. В., Плышевский С. В. Исследование состава стекловидного полифосфата кальция. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1972, 8, 1786-1789.
3. Кузьменков М. И., Печковский В. В., Плышевский С. В. Получение метафосфата бария из $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Ж. неорг. химия, 1972, 17, 1898-1901.
4. Ржевский М. Б., Кузьменков М. И., Плышевский С. В., Печковский В. В. Спектрально-люминесцентное исследование степени полимеризации фосфатных стекол. Ж. прикладной спектроскопии, 1972, 17, 1032-1036.
5. Кузьменков М. И., Печковский В. В., Плышевский С. В. Исследование анионного состава и свойств стекловидных полифосфатов щелочноземельных металлов. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1973, № 89-93.
6. Ржевский М. Б., Кузьменков М. И., Печковский В. В., Плышевский С. В. Спектрально-люминесцентное исследование анионного состава труд-

- норастворимых фосфатов. Ж. прикладной спектроскопии, 1973, 19, 846-850.
7. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Дилатометрическое исследование стекловидных метафосфатов щелочноземельных металлов. Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы, 1974, 10, 509-512.
8. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Система $Ba(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$. Ж. неорганич. химии, 1974, 19, 1621-1623.
9. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Диаграммы состояния системы $Mg(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$, $Ca(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$, $Sr(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$. Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы, 1974, 10, 1842-1845.
10. Кузьменков М.И., Плышевский С.В., Забырина К.И., Аснович Э.З. Компаунд на основе метафосфата бария. Электротехн. пром-сть, сер. Электротехн. материалы, 1974, вып. II, 5-7.
11. Плышевский С.В., Макагун В.Н., Кузьменков М.И. О состоянии воды в стеклообразных метафосфатах щелочноземельных металлов. Физика и химия стекла, 1975, 1, 279-284.
12. Кузьменков М.И., Плышевский С.В., Забырина К.И., Аснович Э.З. Заливочный компаунд на основе метафосфата бария и геля метакремниевой кислоты. Электротехн. пром-сть, сер. Электротехн. материалы, 1975, вып. 10, 6-7.
13. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Способ получения метафосфатов щелочноземельных металлов и алюминия. Положит. реш. на изобретение № 1887465/23-26 от 29.08.74г.
14. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Огнеупорная композиция. Авт. св. СССР № 480674 от 21.04.1976г.
15. Кузьменков М.И., Плышевский С.В., Печковский В.В., Кузьменкова Ф.М., Ивинский В.И. Масса для изготовления абразивного инструмента. Положит. реш. на изобретение № 1966065/25-8 от 28.03.75г.
16. Кузьменков М.И., Плышевский С.В., Печковский В.В., Забырина К.И., Аснович Э.З. Электроизоляционный нагревостойкий материал. Положит. реш. на изобретение № 2071729/24-7 от 29.03.76г.
17. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Состав для электроизоляционного материала. Положит. реш. на изобретение № 1892107/07 от 26 мая 1976г.