

УДК 546.05:549.613.4
<https://www.doi.org/10.47813/dnit.4.2025.1004>

EDN
[TYXCAS](#)

Каолинфосфатная связка

Н.В. Филатова*, Н.Ф. Косенко, М.А. Баданов

Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000, Россия

*E-mail: zyanata@mail.ru

Аннотация. Синтезирована геополимерная каолинфосфатная связка, исходя из метакеолина, полученного из природного каолина (750 °C), и 40 % ортофосфорной кислоты. Выбор силиката алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ был обусловлен потенциальной возможностью введения ценного компонента – муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в состав матрицы в процессе термической обработки композита, изготовленного на данной связке по керамической технологии. С помощью ИК-спектрального анализа (полосы 1250-1030, 1113-1092, 810-609, 744 cm^{-1}) подтверждено образование связей Si–O–P, Al–O–P, Si–O–Al, характерных для геополимеров. В процессе обжига связки образовывались фосфаты алюминия различного состава, в частности $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и AlPO_4 , а также силикофосфат SiP_2O_7 . Начиная с 900 °C, появлялся муллит. Химическим методом (по массе остатка, не растворившегося в плавиковой кислоте) определено содержание муллита, образующегося в интервале температур 900-1500 °C. При дальнейшем использовании данной связки в синтезе высокотемпературных композитов, например огнеупорного назначения, муллитовая фаза будет играть положительную роль в составе затвердевшей матрицы, поскольку муллит имеет высокую огнеупорность, химическую и термическую стойкость.

Ключевые слова: каолин, метаколин, фосфатная связка, геополимер, муллит.

Kaolin-phosphate binder

N.V. Filatova*, N.F. Kosenko, M.A. Badanov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetevsky av.,
Ivanovo, 153000, Russia

*E-mail: zyanata@mail.ru

Abstract. A geopolymer kaolin phosphate binder has been synthesized based on metakaolin obtained from natural kaolin (750 °C) and 40 % orthophosphoric acid. The choice of aluminum silicate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ was due to the potential possibility of introducing a valuable component – mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ into the matrix in the process of heat treatment of a composite made on this binder using ceramic technology. Using IR spectral analysis (bands 1250-1030, 1113-1092, 810-609, 744 cm^{-1}), the formation of Si–O–P, Al–O–P, Si–O–Al bonds characteristic of geopolymers was confirmed. In the process of the binder burning, various aluminum phosphates were formed, in particular, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ and AlPO_4 , as well as silicophosphate SiP_2O_7 . Starting from 900 °C, mullite appeared. By chemical method (by the mass of the residue not dissolved in hydrofluoric acid), the content of mullite formed in the temperature range of 900-1500 °C was determined. With further use of this binder in the synthesis of high-temperature composites, for example, for refractory purposes, the mullite phase will play a positive role in the composition of the solidified matrix, since mullite has high refractoriness, chemical and thermal resistance.

Keywords: kaolin, metakaolin, phosphate binder, geopolymer, mullite.

1. Введение

Фосфатные связки получили широкое распространение начиная с середины XX века, в технике высоких температур, в качестве специальных строительных материалов, в электротехнике, стоматологии и проч. [1]. Такие связующие готовят, используя чистые оксидно-гидроксидные компоненты, природное сырье и даже техногенные продукты. Неорганические полимеры, полученные в ходе реакций природных алюмосиликатных материалов или силикатов алюминия с активирующими их щелочными или кислотными реагентами, назвали геополимерами (ГП) [2-4]. В последние годы большое внимание уделяется фосфатным ГП, приготовленным на фосфорной кислоте или растворе фосфата [5-6] и имеющим хорошие термические и механические свойства. Наиболее часто в качестве алюмосиликатного компонента выбирают каолин как доступный природный материал на основе минерала каолинита $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), содержащего сравнительно немного примесей [7]. В ряде работ используют метакаолин (МК) – обезвоженный каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [8-9]. Многочисленные публикации по ГП связующим (geopolymer binder) описывают затвердевшие вяжущие композиции, приготовленные с соотношением между жидкой и твердой фазой (J/T) от 0,28-0,45 [10-11] до 0,8-1,0 [10, 12, 13]. Использование более высоких соотношений J/T позволяет приготовить связки, применимые для изготовления композиционных материалов, в том числе и высокотемпературных, по керамической технологии [14].

2. Постановка задачи (Цель исследования)

Целью настоящей работы является характеристика поведения каолинфосфатной связки (КФС) различными физико-химическими методами при термообработке.

3. Методы и материалы исследования

Для приготовления связки использовали обогащенный каолин месторождения Журавлиный Лог (Челябинская обл.), описанный в работах [15] с удельной площадью поверхности $(13,8 \pm 0,4) \text{ м}^2/\text{г}$. Методика приготовления связки описана в работе [14].

Для исследования связки применяли ИК-спектральный и рентгенофазовый (РФА) анализы. РФА осуществляли на установке Powdix 600/300 с медным анодом ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$, 40 кВ, 10 мА). Для расшифровки дифрактограмм использовали базы данных JCPDS/ICDD PDF (AlPO_4 : 01-072-1161, 01-076-0228, 01-070-4689 00-048-0052; $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$: 00-013-0430, 00-015-0364; SiP_2O_7 : 15-564. 15-563; SiO_2 : 01-089-1961 муллит: 79-1275). ИК-спектры снимали на спектрометре Avatar 360-FT-IR (фирма "Nicolet").

4. Полученные результаты

В процессе обжига КФС образовывались фосфаты алюминия в виде $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и AlPO_4 , силикофосфат SiP_2O_7 ; начиная с 900°C появлялся муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (рисунок 1).

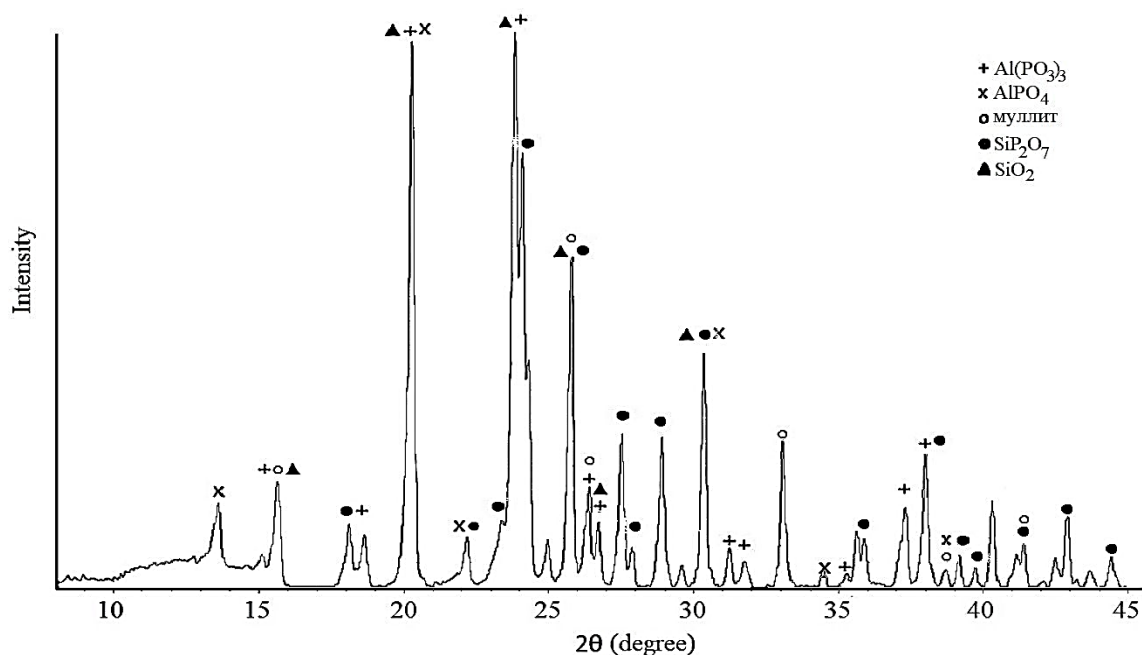
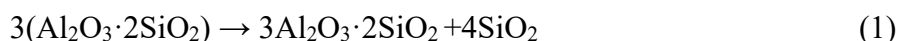


Рисунок 1. Дифрактограмма КФС, обожженной при 900°C .

Присутствие значительного количества SiO_2 в обожженной КАФ (рисунок 1) связано с выделением свободного кремнезема из метакаолина в процессе термообработки (уравнение 1):



Из-за сложности дифрактограмм, вследствие наложения пиков фосфатов алюминия и кремния, кремнезема, муллита, выход муллита количественно определяли химическим методом по массе остатка, не растворившегося в 20 % плавиковой кислоте [16]. Полученные данные представлены на рисунке 2. Содержание муллита возрастало с повышением температуры, достигая ~ 50 г/100 г метакаолина.

На рисунке 3 приведен ИК-спектр КФС после термообработки при 900°C . Полосы в высокочастотной области (3448 см^{-1}) соответствовали симметричным валентным колебаниям ОН-групп в гидратных оболочках октаэдрически координированных катионов металлов. Полосы $2923\text{--}2926$ и $2850\text{--}2853\text{ см}^{-1}$ можно объяснить СН-колебаниями за счет органических примесей [17]. Полоса 1631 см^{-1}

отвечала валентным колебаниям Al-OH. Характеристические колебания фосфатов и алюмосиликатов сосредоточены в низкочастотной области спектра. Колебания, присущие силикатам $\nu(\text{Al/Si-O-Si})$ в тетраэдрах AlO_4 , SiO_4 , проявлялись в полосе 1092-1113 cm^{-1} .

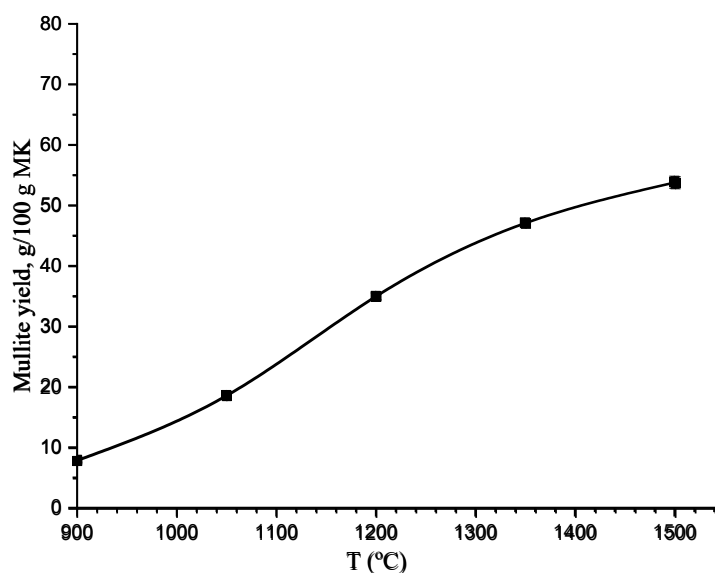


Рисунок 2. Содержание муллита в КФС после термообработки при различных температурах.

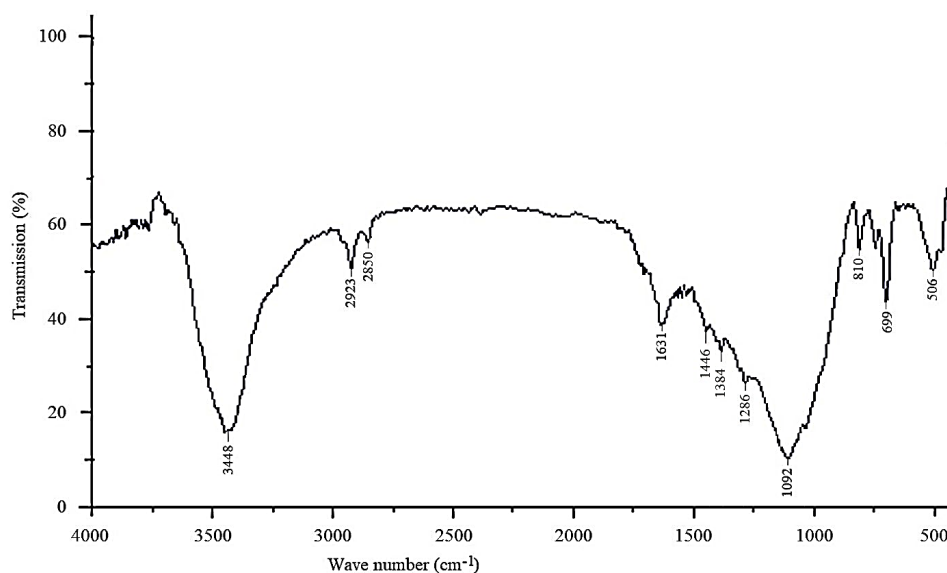


Рисунок 3. ИК-спектр КФС, обожженной при 900 °C.

Образование различных фосфатов, установленное с помощью РФА, подтверждалось наличием широкой в значительной степени неразрешенной полосы в области 1250-1030 cm^{-1} , включавшей в себя валентные колебания $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$, $\nu(\text{P-O-Si})$,

$\nu_s(\text{P-O})$, $\nu_s(\text{P-OH})$, $\nu(\text{P-O-Al})$. Появление полос в области $810\text{--}699\text{ см}^{-1}$ можно связать с валентными колебаниями связей Al-O и колебаниями $\delta(\text{Si-O-P})$ и $\delta(\text{P-O-P})$. В этом диапазоне можно выделить узкую полосу 744 см^{-1} , отражающую связь Si-O-Al, характерную для алюмосиликатов, в т.ч. муллита. Небольшая полоса 476 см^{-1} , по-видимому, отвечала деформационным колебаниям Si-O и P-O-P [18]. Таким образом, как рентгенофазовый, так и ИК-спектральный анализ подтверждает начало образования муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ при сравнительно низкой температуре обжига ($900\text{ }^\circ\text{C}$). При дальнейшем использовании КФС в синтезе высокотемпературных композитов, например огнеупорного назначения, муллитовая фаза будет играть положительную роль в составе затвердевшей матрицы, поскольку муллит имеет высокую огнеупорность, химическую и термическую стойкость.

5. Выводы

Изучена каолинфосфатная связка, полученная из метакаолина и ортофосфорной кислоты. С помощью рентгенофазового, ИК-спектрального и химического анализа охарактеризован ее состав после обжига. Показано, что образование муллита начинается при $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Список литературы

1. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы / Л.Г. Судакас. – СПб: РИА "Квинтет", 2008. – 260 с.
2. Davidovits, J. Geopolymer. Chemistry & Applications, 4th ed. / J. Davidovits. –Saint-Quentin, France: Geopolymer Institute, 2015.
3. Djobo, J.N.Y. Insights into alkali and acid-activated volcanic ash-based materials: A review / J.N.Y. Djobo, S. Tome // Cement and Concrete Composites. – 2024. – V. 152. – 105660. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105660.
4. Cong, P. Advances in geopolymer materials: A comprehensive review / P. Cong, Y. Cheng // J. Traffic Transp. Eng. – 2021. – V. 8. – Is. 3. – P. 283-314. DOI: 10.1016/j.jtte.2021.03.004.

5. Katsiki, A. Aluminosilicate phosphate cements – a critical review / A. Katsiki // *Adv. Appl. Ceram.* – 2019. – V. 118. – Is. 5. – P. 274-286. DOI: 10.1080/17436753.2019.1572339
6. Ma, S. Comprehensive understanding of aluminosilicate phosphate geopolymers: a critical review / S. Ma, Z. Zhang, X. Liu // *Materials.* – 2022. – V. 15. – Is. 17. – 5961. DOI: 10.3390/ma15175961.
7. Mocciaro, A. Ceramic properties of kaolinitic clay with monoaluminum phosphate ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) addition / A. Mocciaro, M.S. Conconi, N.M. Rendtorff, A.N. Scian // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2021. – V. 144. – P. 1083-1093. DOI: 10.1007/s10973-020-10488-2.
8. Sellami, M. Synthesis, thermal properties and electrical conductivity of phosphoric acid-based geopolymer with metakaolin / M. Sellami, M. Barre, M. Toumi // *Applied Clay Science.* – 2019. – V. 180. – 105192. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105192.
9. Khabbouchi, M. Interaction of metakaolin-phosphoric acid and their structural evolution at high temperature / M. Khabbouchi, K. Hosni, M. Mezni, C. Zanelli, M. Doggy, M. Dondi, E. Srasra // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – V. 146. – P. 510-516. DOI: 10.1016/j.clay.2017.07.006.
10. Djobo, J.N.Y. Preparation of acid aluminum phosphate solutions for metakaolin phosphate geopolymer binder / J.N.Y. Djobo, R.Y. Nkwaju // *RSC Adv.* – 2021. – V. 11. – P. 32258-32268. DOI: 10.1039/d1ra05433c.
11. Djobo, J.N.Y. Understanding the binder chemistry, microstructure, and physical properties of volcanic ash phosphate geopolymer binder / J.N.Y. Djobo, D. Stephan // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2022. – V. 105. – Is. 5. – P. 3226-3237. DOI: 10.1111/jace.18333
12. Zribi, M. Phosphate-based geopolymers: a critical review / M. Zribi, S. Baklouti // *Polymer Bull.* – 2021. – V. 79. – P. 6827-6855. DOI: 10.1007/s00289-021-03829-0.
13. Douiri, H. Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA / H. Douiri, I. Kaddoussi, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh // *J. Non-Cryst.* – 2016. – V. 445-446. – P. 95-101. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.013.
14. Филатова, Н.В. Геополимерное связующее на основе каолина / Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, К.С. Садкова // *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение.* – 2024. – Т. 80. – № 4. – С. 146-152.

15. Filatova, N.V. The physicochemical investigation of the Zhuravliny Log kaolin. Part 1. / N.V. Filatova, N.F. Kosenko, O.P. Denisova, K.S. Sadkova // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. – 2022. – V. 65. – N. 8. – P. 85-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6656.
16. Косенко, Н.Ф. Кинетика твердофазного синтеза муллита из активированных прекурсоров / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Ю.В. Пимков // Изв. высш. учебн. завед. Хим. и хим. технол. – 2016. – Т. 59. – №. 1. – С. 36-38. DOI: 10.6060/tcct.20165901.5298.
17. Aroke, U.O. Fourier-transform Infrared Characterization of Kaolin, Granite, Bentonite and Barite / U.O. Aroke, A. Abdulkarim, R.O. Ogubunka // ATBU J. Environmental Technol. – 2013. – V. 6. – N. 1. – P. 42-53.
18. Khabbouchi, M. Structural, conductive and dielectric properties of silicon phosphate SiP₂O₇ synthesis from activated clay / M. Khabbouchi, K. Hosni, R. Zidi, E. Srasra // Applied Clay Science. – 2019. – V. 178. – 105139. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105139.