УДК 666.3: 544.01

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПИРОФИЛЛИТА

© У. Ш. Шаяхметов, Р. М. Халиков, Н. Н. Вдовенко, Г. Г. Ахметшина*,
В. В. Чудинов, М. Р. Бикбулатов, А. Т. ГазизоваБашкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел./факс: +7 (347) 228 62 78.

*Email: ahmetka17@mail.ru

Приведены результаты физико-химических исследований пиррофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау Республики Башкортостан и композиций на его основе. Установлены особенности термического поведения, упрочнения, изменения структуры при нагреве и кинетики твердения огнеупорных композитов с использованием кварц-пиррофиллитового сырья.

Ключевые слова: пиррофиллит, кинетика твердения, упрочнение композиций, высоко-температурная деформация, ползучесть.

Одним из перспективных источников сырья в технологии композиционных огнеупорных материалов является пиррофиллит [1–3]. Интерес представляет использование пиррофиллитовых пород для производства алюмосиликатных жаростойких материалов, что позволяет заменить используемый в настоящее время алюмосиликатный компонент в керамических технологиях, путем его полной или частичной замены на пиррофиллитовое сырье [4–7].

Для изучения формирования структуры в материалах на основе кварц-пиррофиллитового сырья (ПФС) были выбраны композиции из трех составов с зернистым наполнителем различных фракций из обожженного при температурах 1250 °С и выше кварц-пиррофиллитового сырья, тонкомолотого обожженного (состав 1) и необожженного (состав 2) сырья, а также огнеупорной глины (состав 3) в количестве до 25–30%. В качестве связующего использовали техническую ортофосфорную кислоту с плотностью 1.45 г/см³.

Первоначально были изучены процессы формирования структуры при нагреве кварц-пиррофиллитового сырья, который был использован в качестве наполнителя и тонкомолотого компонента в композициях. В качестве тонкомолотого компонента были использованы необожженное пиррофиллитовое сырье и огнеупорная глина производства «Богдановичский огнеупорный завод», химический состав которых приведен в табл. 1. Методами рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и ИК-спектрального анализов проведено исследование изменение фазового состава и структуры кварц-пиррофиллитового сырья месторожде-

ния Куль-Юрт-Тау и композиции на его основе при нагревании. Исследования выполнены на дериватографе MOM Q-1500D системы Паулик, Эрдей, в атмосфере воздуха, дифрактометре ДРОН-4-07 с графитовым монохроматором C_u и K_α-изучением ($\lambda = 0.154060$ нм) на дифрагированном пучке при напряжении 45 кВ и токе 40 мА. Съемку дифрактограмм осуществляли с шагом 0.02 и время выдержки 5 секунд для каждого шага. Анализ дифрактограмм проводился с использованием программы «MAUD» (полное профильное уточнение или метод Ритвельда) с напряжением 45 кВ, ток 40 мА, «Перкин-Эльмер» модели 577 в области 200–4000 см⁻¹.

Для съемок использовали измельченный до 1 мкм порошок образца и на спектрометре VRA-30 (Германия). Микроскопические исследования проводили по обычно принятым методикам, изучали структуру поверхности излома и скола. Упрочнение и кинетика твердения исследована на композиционных образцах диаметром и высотой 10 мм, деформация под нагрузкой и ползучесть – на образцах диаметром 36 и высотой 50 мм.

Исследование кварц-пиррофиллитового сырья. Как известно, для использования в промышленности пиррофиллит подвергают термической обработке. При нагревании в интервале 700–900 °С вода полностью удаляется. Продуктом полной дегидратации является метапиррофиллит Al₂O₃·4SiO₂. При 1150 °С метапиррофиллит разлагается, образуя при этом муллит и кристобалит.

Таблица 1.

Химический состав кварц-пиррофиллитового сырья и огнеупорной глины (мас. %)

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	R ₂ O	Примеси
ПФС	81.8–82.8	12.8–14.4	0.2–0.5	0.2–0.7	0.2–0.4	–	–	–	–	0.4–1.0	2.3–2.7
Огнеуп. глина	44.59	35.85	2.28	0.27	0.38	0.25	0.60	1.97	3.62	–	13.86

Последовательность всех превращений:

Конечным продуктом высокотемпературных превращений являются огнеупорные соединения (муллит и кристобалит).

Термографические исследования показали, что при нагреве ПФС на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект с минимумом при 540°C (рис.1), обусловленный удалением воды из кристаллической решетки диаспора, серицита и каолинита. Экзотермический эффект с максимумом при 982°C возникает из-за кристаллизации муллита из каолинита, а также обусловлен фазовым переходом $\gamma \rightarrow \alpha$ оксида алюминия, образовавшегося при разложении диаспора. ПФС еще имеет термические эффекты с максимумами при 1190 и 1350°C, вследствие кристаллизации муллита (1180°C) и кремнезема (1350°C) из продуктов разложения пиррофиллита.

Таким образом, установлено, что в низкотемпературной (250–350°C) и высокотемпературной областях (около 700°C) происходит удаление воды из кристаллической решетки диаспора, серицита и каолинита, содержащихся в пиррофиллитовом сырье и пиррофиллита. Рентгенофазовым анализом определено кристаллизация в температурной области около 1000°C и выше муллита из каолинита и образование α -оксида алюминия при разложении диаспора. При температурах около 1200 и 1350°C происходит кристаллизации муллита и кремнезема из продуктов разложения пиррофиллита.

Рентгенограммы показывают также на образование кремнезема в форме кристобалита (4.10; 2.55; 1.69 Å) или тридимита (4.27; 3.11 Å). При температуре 1325°C линии тридимита исчезают, количество образовавшей при температурах около 1190 °C стеклофаза увеличивается. После 1350°C (до 1425°C) стеклофаза исчезает, на рентгенограмме содержатся только слабые линии муллита и кристобалита.

Установлено, что потеря веса в кварц-пиррофиллитовом сырье составляет около 8%. Если учитывать, что содержание воды в чистом пиррофиллите, соответствующем его химической формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 5%, то около 3% потерь обусловлено, скорее всего, разложением примесных минералов, содержащихся в исходном сырье. Эта избыточная вода может находиться в пиррофиллитовом сырье в химически связанном состоянии и содержится, вероятно, в минералах-примесях. Удаление такой воды из пиррофиллита обуславливает потерю его веса в интервале 500–900°C.

При высоких температурах ИК-спектры претерпевают более сильные изменения, что свидетельствует о глубоких структурных изменениях в пробах (рис. 2) [8]. Спектр пробы, прокаленной при 1200°C, содержит широкие, неразрешенные полосы поглощения, которые типичны для аморфных веществ и неразвитых кристаллических структур. Очевидно, этим и объясняется отсутствие на рентгенограмме линий муллита в пробах, прокаленных при 1450°C [7].

Рис. 1. Термограмма ПФС. Скорость нагрева 15 град/мин.

Рис. 2. ИК-спектры поглощения пиррофиллита после термообработки при 1 – 350, 2 – 900 и 3 – 1200 °C.

Таким образом, в результате термического разложения пирофиллитового сырья образуются муллит и кристобалит, обладающие низким термическим расширением и высокой огнеупорностью. Отмеченные свойства пирофиллит-диаспоровых пород (сырого) позволяют использовать их в качестве тонкомолотой добавки в жаростойких материалах. Они без термообработки обладают малой твердостью, а при нагреве до 1000°C разрыхляются, теряют прочность. Поэтому их применение в качестве средней и крупной фракций в жаростойких материалах без термообработки нецелесообразно. Термообработка при 1200°C и выше позволяет изменить структуру сырья с образованием муллита, SiO_2 -кристобалита и стекла. Это, в свою очередь, дает возможность получения крупнозернистого керамического сырья и тонкомолотого компонента путем механической обработки термообработанного пирофиллитового сырья, которые использованы в выбранных составах.

Исследование композиций составов. Установлено, что упрочнение составов 1 и 2 происходит при температурах 210°C и выше, тогда как состав 3 набирает прочность при более низких температурах. В течение 3-х часов у состава 3 при 120°C прочность в 3 раза выше, чем у первых образцов. При повышении температуры до 1400°C происходит упрочнение всех композиций (рис. 3).

Это связано с процессами взаимодействия необожженного, обожженного пирофиллитового сырья и огнеупорной глины с фосфорной кислотой. В составе 1 происходит образование алюмофосфат-

ных цементов за счет затворения глинозема пирофиллитового сырья ортофосфорной кислотой. Такая система отверждается при 230–350°C в течение не менее 3 часов с образованием конечного продукта – ортофосфата алюминия. В составах 2 и 3, вероятно, происходит взаимодействие присутствующих в сырье активных компонентов с фосфорной кислотой и образованием в основном в виде конечного продукта – пирофосфата кремния SiP_2O_7 . Как известно [9–11], это результат взаимодействия SiO_2 с фосфатной связкой, которой происходит при температурах 200–300°C и выше.

Изменение прочности при дальнейшем нагреве всех составов связано с физико-химическими процессами [11–12], происходящими в фосфатных композициях. Кинетика упрочнения композиций, изученная в температурном интервале до 250°C, показывает, что при 60°C в течение 12 часов упрочнение составов 1 и 2 не происходит (рис. 4а, б, кривая 1), по причине отсутствия взаимодействия обожженного пирофиллитового сырья с фосфатной связкой [13], тогда как композиция состава 3 при 60°C за 4 часа приобретает технологическую прочность со значением около 6 МПа (рис. 4в, кривая 1). Завершение процесса твердения композиции составов 1 и 2 при 160 и 250°C происходит за 6–8 и 8–10 часов, соответственно (рис. 4а, б, кривые 2–3). У состава 3 значения прочности стабилизируются за 5–6 часов независимо от температуры обработки (рис. 4в, кривые 1–3).

Рис. 3. Кривые упрочнения композиций составов 1 (1), 2 (2), 3 (3).

а)

Рис 4. Кинетика твердения композиций составов 1(а), 2(б), 3(в) при температурах 60°C (кривая 1), 160 (кривая 2), 250 (кривая 3).

Исследованы структура и фазовый состав методами оптического, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного анализов после различных температур обработки. Макроструктура всех трех составов представлена керамическими композициями, состоящие из обожженного пиррофилита различных фракций (зернистый наполнитель) и из агрегатов цементирующей связки на основе алюмо- и силикофосфатов, а также других фосфатов в составах 2–3 и тонкомолотых наполнителей (рис. 5). Во всех композициях проявляются плавни, которые образовались в результате взаимодействия инородных включений, присутствующих в исходном сырье. Они существенного влияния на термические свойства не оказывают.

а)

б)

в)

Рис 5. Структура композиций составов 1(а), 2(б) и 3 (в) после 750°C. В составе 1 после нагревания до 750°C присутствуют фосфаты алюминия.

Рис. 6. Рентгенограммы композиции составов 1 (а), 2 (б), 3 (в) после термообработки при 750°C. Обозначения: ● – α - SiO_2 кварц; ▲ – SiO_2 кристобалит; ■ – муллит; x – фосфаты алюминия.

Составы 2 и 3 содержат компоненты исходного обожженного сырья и небольшое количество фосфатов алюминия (рис. 6 (б), (в)). Присутствующие в составах силико- и другие фосфаты не обнаружены. Таким образом, цементирующим компо-

нентом во всех трех композициях служат фосфаты, которые образовались в результате взаимодействия с тонкомолотой составляющей композиций: в первом случае в результате взаимодействия оксида алюминия пирофиллитового сырья с фосфорной кислотой, а во втором и третьем – алюмо-, силико- и другие фосфаты, в реакции с исходными компонентами.

ИК-спектральный анализ проведен композиции состава пирофиллит + H_3PO_4 , где содержатся множество плохо разрешенных полос поглощения, причем полосы пирофосфатов и силикатов 1200 , 760 , 650 см^{-1} появляются уже после 400°C (рис. 7). Отсутствие полос поглощения при частотах более 1200 см^{-1} дает основание считать, что в составах новообразования фосфатов и силикатов имеют основную структуру, а не полимерную. Следует также отметить, что при наличии силикатов затрудняется анализ фосфатов по ИК-спектрам, т.к. силикаты и фосфаты поглощают в частотных областях, накладывающихся друг на друга. Они характерны и для композиций на основе кварц-пирофиллитового сырья.

Рентгенофлуоресцентный анализ подтверждает присутствие фосфатов во всех композициях. Это показано на примере результатов исследования состава 1 и ПФС, где после 750°C содержится более 2% P_2O_5 , тогда как в исходном пирофиллитовом сырье фосфаты не обнаружены (табл. 2).

Рис. 7. ИК-спектры поглощения композиции пирофиллит- H_3PO_4 после термообработки при 200, 400, 500, 700, 1200°C (- поглощение вазелинового масла).

Таблица 2

Рентгенофлуоресцентный анализ (мас. %)

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ.	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S _{общ.}	Примеси
Состав №1	73.45	0.247	16.74	1.04	0.024	1.44	0.28	0.26	0.13	2.19	0.047	4.23
ПФС	71.78	0.335	20.78	0.59	0.011	0.82	0.12	0.31	0.61	0.04	0.108	5.20

а)

б)

Рис. 8. Деформация (а) и ползучесть (б) огнеупорных композиций.

По известной методике [10] исследованы процессы деформации под стандартной нагрузкой 0.2 МПа и ползучести композиций (рис. 8). Установлено, что температура начала деформации составов 1–3 составляет 1380, 1250, 1150°C соответственно. Исходя из данных деформации, выбраны температуры для изучения ползучести [14–15]. Скорость деформации в установившейся части кривых при температурах 1350 (состав 1), 1200 (состав 2), 1150°C (состав 3) равна 0.004 %/час, т.е. в течении 12 часов деформация не превышает 0.5%.

Определена высокотемпературная прочность, пористость и плотность материалов изделий из рассмотренных составов на основе кварц-

пирофиллитового сырья. Значение прочности при сжатии при температуре 1000°C для всех составов не ниже 7.5 МПа, пористость и плотность прессованных образцов под нагрузкой не более 30 МПа составляет не более 27.30% и около 1.76–1.81 г/см³, соответственно.

На основе состава 2 изготовлена опытная партия электроизоляционных втулок марок 2ШХ.831.099 и 2ШХ.831.103 электротехнического назначения с температурой применения до 1100°C, которые внедрены в производство.

Таким образом, выполненные работы по исследованию пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау и огнеупорных композиций на

его основе позволили получить составы керамических композиционных материалов для изготовления огнеупорных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайков В. В., Кораблев Г. Г., Удачин В. Н. Пирофиллитовое сырье палеовулканических областей. М.: Наука, 1989. 128 с.
2. Огнеупоры / под ред. Я. Инамуры. М.: Metallurgia, 1984.
3. Шаяхметов, У. Ш. Пирофиллит и материалы на его основе / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин, Р. А. Амиров. М.: Наука, 2007. 168 с.
4. Абдрахимов В. З. Влияние алюмосодержащего нанотехнологического сырья и пирофиллита на физико-механические показатели и пористость кислотоупоров / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Огнеупоры и техническая керамика. 2017. №4–5. С. 34–39.
5. Шаяхметов, У. Ш. Пирофиллит как сырье для производства огнеупоров и технической керамики / У. Ш. Шаяхметов, А. Р. Мурзакова // Новые огнеупоры. 2012. №3. С. 20–22.
6. Бакунов, В. С. Технология композитов на основе пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / В. С. Бакунов, А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, Л. В. Якупова // Стекло и керамика. 2013. №2. С. 51–55.
7. Шаяхметов, У. Ш. Технология композиционных материалов на основе пирофиллитового сырья / У. Ш. Шаяхметов, А. Р. Мурзакова, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. 2011. №3. С. 57.
8. Мурзакова А. Р., Якупова Л. В., Шаяхметов У. Ш., Мустафин А. Г. Пирофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау – перспективы использования / Вестник Башкирского государственного университета. 2011. Т. 16. №1. С. 33–35.
9. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. СПб.: РИА “Квинет”, 2008.
10. Бакунов В. С. Оксидная керамика: спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007.
11. Халиков Р. М. Химия и структура композиций на основе фосфатов / Р. М. Халиков, У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Галиутдинов. Уфа: РИЦ БашГУ, 2012.
12. Шаяхметов У. Ш. Процесс формирования профессиональных компетенций у бакалавров-материаловедов в области термостойких наноструктурированных композитов / У. Ш. Шаяхметов, И. А. Фахретдинов, Р. М. Халиков, О. В. Иванова, В. В. Чудинов, Е. А. Гончаренко // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19. №1. С. 248–252.
13. Wahg A. S. Chemically bonded phosphate ceramics / A. S. Wahg – Amsterdam: Elsevier, 2004.
14. Бакунов В. С. Изменения структуры при нагревании и высокотемпературная деформация композитов на основе пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / В. С. Бакунов, А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, Л. В. Якупова // Стекло и керамика. 2013. №1. С. 22–25.
15. Бакунов, В. С. Пирофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау как основа керамических композитов / В. С. Бакунов, А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, Л. В. Якупова // Стекло и керамика. 2011. №12. С. 23–27.
16. Шаяхметов У. Ш., Халиков Р. М., Шаяхметов А. К., Хайдаршин Э. А. Технологические особенности получения наноструктурированной керамики на основе пирофиллита месторождений Башкортостана // Сб. трудов Междунар. конф. «Промышленные минералы: проблемы прогноза, поисков, оценки и инновационные технологии освоения месторождений». Казань: ЦНИИГеолнеруд, 2015. С. 457–459.

Поступила в редакцию 13.03.2018 г.

FORMATION OF STRUCTURES IN PYROPHYLLITE-BASED COMPOSITES

© U. S. Shayakhmetov, R. M. Khalikov, N. N. Vdovenko, G. G. Akhmetshina*,
V. V. Chudinov, M. R. Bikbulatov, A. T. Gazizova

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 228 62 78.

**Email: ahmetka17@mail.ru*

The results of physicochemical studies of pyrophyllite raw materials of the Kul-Yurt-Tau Deposit in the Republic of Bashkortostan and compositions based on these materials are presented. The features of thermal behavior, hardening, changes of structure at heating, and kinetics of hardening of refractory composites with the use of quartz-pyrophyllite raw materials (PFRM) are established. To study the formation of the structure in the materials based on PFRM, the authors selected three composites that contained PFRM annealed at temperatures of 1250 °C and above. The composite 1 was based on finely ground annealed raw materials. The composite 2 was based on unburned raw materials. The composite 3 was based on refractory clay in an amount of up to 25–30%. Orthophosphoric acid with a density of 1.45 g/cm³ was used as a binder. It is established that the hardening of compositions 1 and 2 occurs at temperatures 210 °C and above, whereas composition 3 gains strength at lower temperatures. It is established that the starting temperatures for deformations of compositions 1–3 is 1380 °C, 1250 °C, 1150 °C, respectively. At temperatures around 1200 °C and 1350 °C, mullite and silica are crystallized from the decomposition products of pyrophyllite. As a result of thermal decomposition of pyrophyllite raw materials, mullite and cristobalite with low thermal expansion and high refractories are formed. The high-temperature strength, porosity, and density of the materials produced from considered composites based on quartz-pyrophyllite raw materials are determined. The value of compressive strength at a temperature of 1000 °C for all composites is not lower than 7.5 MPa. The porosity and the density of the pressed samples under load of not more than 30 MPa is not more than 27.3% and about 1.76–1.81 g/cm³, respectively.

Keywords: pyrophyllite, hardening kinetics, hardening of compositions, high-temperature deformation, creep.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Zaikov V. V., Korabiev G. G., Udachin V. N. Pirofillitovoe syr'e paleovulkanicheskikh oblastei [Pyrophyllite raw materials of paleovolcanic areas]. Moscow: Nauka, 1989.
2. Ogneupory [Refractories]. Ed. Ya. Inamury. Moscow: Metallurgiya, 1984.
3. Shayakhmetov, U. Sh. Pirofillit i materialy na ego osnove [Pyrophyllite and materials produced on its basis] / U. Sh. Shayakhmetov, A. G. Mustafin, R. A. Amirov. Moscow: Nauka, 2007.
4. Abdrakhimov V. Z. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2017. No. 4–5. Pp. 34–39.
5. Shayakhmetov, U. Sh. Novye ogneupory. 2012. No. 3. Pp. 20–22.
6. Bakunov, V. S. Steklo i keramika. 2013. No. 2. Pp. 51–55.
7. Shayakhmetov, U. Sh. Novye ogneupory. 2011. No. 3. Pp. 57.
8. Murzakova A. R., Yakupova L. V., Shayakhmetov U. Sh., Mustafin A. G. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2011. Vol. 16. No. 1. Pp. 33–35.
9. Sudakas L. G. Fosfatnye vyazhushchie sistemy [Phosphate binding systems] / L. G. Sudakas. Saint Petersburg: RIA "Kvinet", 2008.
10. Bakunov V. S. Oksidnaya keramika: spekanie i polzuchest' [Oxide ceramics: sintering and creep] / V. S. Bakunov, A. V. Belyakov, E. S. Lukin, U. Sh. Shayakhmetov. Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2007.
11. Khalikov R. M. Khimiya i struktura kompozitsii na osnove fosfatov [Chemistry and structure of phosphate-based compositions] / R. M. Khalikov, U. Sh. Shayakhmetov, A. G. Galyautdinov. Ufa: RITs BashGU, 2012.
12. Shayakhmetov U. Sh. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2014. Vol. 19. No. 1. Pp. 248–252.
13. Wahg A. S. Chemically bonded phosphate ceramics / A. S. Wahg – Amsterdam: Elsevier, 2004.
14. Bakunov V. S. Steklo i keramika. 2013. No. 1. Pp. 22–25.
15. Bakunov V. S. Steklo i keramika. 2011. No. 12. Pp. 23–27.
16. Shayakhmetov U. Sh., Khalikov R. M., Shayakhmetov A. K., Khaidarshin E. A. Sb. trudov Mezhdunar. konf. «Promyshlennyye mineraly: problemy prognoza, poiskov, otsenki i innovatsionnyye tekhnologii osvoeniya mestorozhdenii». Kazan': TsNIIgeolnerud, 2015. Pp. 457–459.

Received 13.03.2018.