

УДК 666.3: 544.01

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМОФОСФАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ**© А. У. Шаяхметов¹, А. Р. Хамидуллин^{2*}, А. К. Шаяхметов²,
Г. Г. Ахметшина², Н. Н. Вдовенко², И. В. Недосеко³**¹ Уфаоргсинтез

Россия, Республика Башкортостан, 450051 г. Уфа, ул. Бирский тракт, 2.

² Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: aidar_kh_r@mail.ru

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Методами оптической микроскопии, рентгенофлуоресцентного элементного исследования и дифференциального термического анализа изучены структурные превращения алюмофосфатной композиции при высокотемпературной деформации под нагрузкой. Исследования показали сильное уплотнение структуры системы, связанное со спеканием композиции. А также наблюдаются образование агрегатов, мета- и ортофосфатов, стеклофазы, которые регламентируют эксплуатационные характеристики алюмофосфатной композиции. Под нагрузкой происходят изменения фазового состава и объединение агрегатов. Связка является «непрерывной» фазой, а поры увеличиваются в размерах. Результаты проведенных исследований позволяют предсказывать деформацию керамического композита при эксплуатации в условиях высоких температур и оптимизировать технологию изготовления керамических огнеупоров с требуемыми параметрами.

Ключевые слова: композиционная керамика, структура, алюмофосфатная композиция, высокотемпературная деформация, ползучесть.

Способность фосфатных наносвязующих сформировать твердофазные структуры со многими наполнителями: оксидами, силикатами, алюмосиликатами используется в производстве различных огнеупорных композиций [1–4]. В работах по технологии получения композиционных материалов на неорганических связках недостаточно изучены физико-химические процессы, описывающие кинетику формирования микроструктуры при температурах от 25°C до 1650°C [5–8]. Для определения способности материала устойчиво работать при высоких температурах необходимо изучение термических процессов, проходящих в алюмофосфатных композитах при нагревании под нагрузкой [9–10].

Цель данной работы – исследование влияния температуры, высокотемпературной деформации и нагрузки алюмофосфатной композиции на структуру.

В работе были использованы следующие основные материалы: тонкомолотый оксид алюминия (α -модификация) марки «ч» по ТУ-6-09-426-75: удельная поверхность 2 м²/г; максимальная температура обжига 1600°C; химический состав, масс. %: Al₂O₃ – 99.62, SiO₂ – 0.09, Fe₂O₃ – 0.01, MgO – 0.007, Cr₂O₃ – 0.013, Na₂O – 0.24 и 85%-ная ортофосфорная кислота марки «ч» по ГОСТ 10678-76; в качестве наполнителя – электроплавленный корунд белый; его химический состав, масс. %: Al₂O₃ – 99.9; SiO₂ – 0.09–0.11; Na₂O – 0.20–0.25; Fe₂O₃ ≤ 0.02–0.03.

Для установления оптимальных условий получения керамических материалов и изделий, а также для интерпретации результатов исследований в работе использовали ряд методик изучения физико-

химических, технических характеристик и структуры образцов [10–12].

Микроскопические исследования проводили на поверхности скола методом оптической микроскопии. Для этого использовали оптико-цифровой микроскоп DSX-500 (Olympus, Япония). Элементный анализ состава алюмофосфатной композиции проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре S2 PUMA (Bruker, Германия). А фазовые превращения были выявлены с помощью совмещенного термического анализатора ТГ/ДСК/ДТА Discovery SDT 650 (TA Instruments, США). Изучение деформации системы проводили методом одноосного сжатия цилиндрических образцов, диаметром 38 и высотой 50 мм по методике [13], согласно условиям [14].

Перед испытанием на деформацию и ползучесть под стандартной нагрузкой 0.2 МПа образцы алюмофосфатной композиции предварительно были термообработаны при 750, 1600°C: сначала сушили в сушильном шкафу со скоростью подъема температуры до 110°C, равной 0.04–0.05°C/мин, с выдержкой при 100–110°C в течение 12 часов, затем нагревали в муфельной печи со скоростью около 0.2°C/мин до 180°C, далее до 750, 1600°C со скоростью 1°C/мин и с выдержкой – 1 ч.

На рис. 1 приведены кривые деформации алюмофосфатной композиции после термообработки при 750°C (кривая 1) и 1600°C (кривая 2). После 750°C начало деформации установлено при температуре 1310°C. Линейный характер кривой деформации (в фазе расширения) до температуры начала

деформации связан с образованием стабильной структуры, состоящей в основном из исходного глинозема, метафосфата $Al(PO_3)_3$ и ортофосфата $AlPO_4$.

Следует отметить, что увеличение деформации под нагрузкой при температурах выше $1300^\circ C$, носит закономерный характер. Оно обусловлено структурными изменениями, связанными с разложением $Al(PO_3)_3$, образованием дополнительного количества $AlPO_4$ с последующей кристаллизацией. С ростом температуры предварительной термообработки до $1600^\circ C$ начало деформации смещается в сторону более высоких температур (рис. 1, кривая 2), и оно составляет $1510^\circ C$. Повышение температурной области начала деформации на более высокую температурную область связано с

прекращением фазовых процессов, с образованием стабильной структуры, состоящей из высокотемпературных форм корунда, ортофосфата алюминия и керамической связки. Процесс деформации образца связан с образованием стеклофазы и деформацией спеченной при $1600^\circ C$ исследуемой системы.

Ползучесть изучали также на образцах алюмофосфатов после предварительной термообработки при 750 и $1600^\circ C$, отступая от температуры 0.4% деформации на нулевое значение (рис. 1), что составляло 1304 и $1504^\circ C$, соответственно (рис. 2–3). Исследования проводили по предыдущей методике [13], путем замера изменения размера образцов при одноосном сжатии в изотермическом режиме.

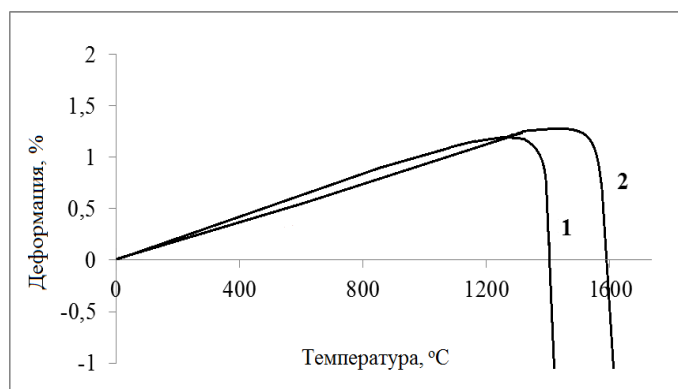


Рис. 1. Деформация образцов алюмофосфатной композиции при нагреве под нагрузкой $0,2$ МПа, после предварительной термообработки $750^\circ C$ (кривая 1), $1600^\circ C$ (кривая 2).

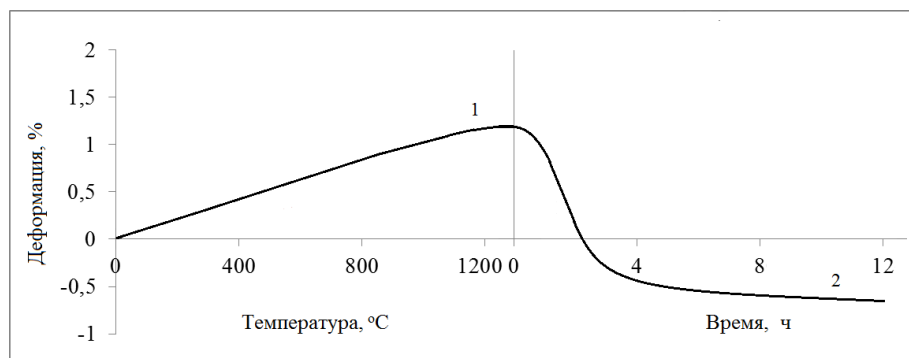


Рис. 2. Деформация при нагреве (1) и ползучесть (2) алюмофосфатной композиции после термообработки $750^\circ C$.

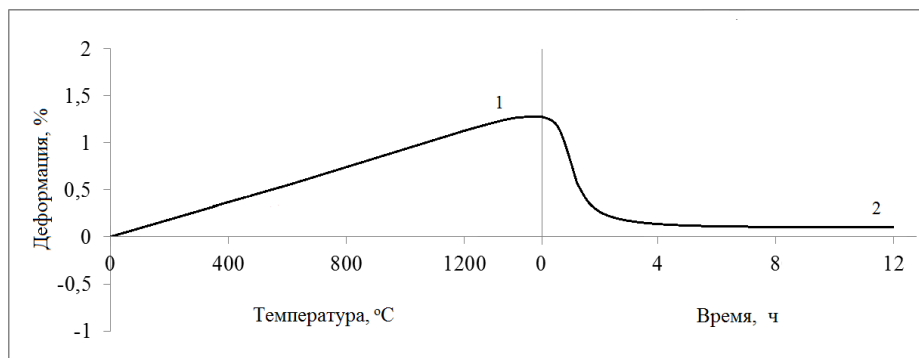


Рис. 3. Деформация при нагреве (1) и ползучесть (2) алюмофосфатной композиции после термообработки $1600^\circ C$.

Из кривых деформации при нагреве образца под нагрузкой после 750°C и в режиме ползучести при 1304°C следует (рис. 1, кривая 1 и рис. 2), что процессы уплотнения системы протекают интенсивно, обуславливая ее усадку, а приложенные нагрузки вызывают значительные деформации в режиме неустановившейся ползучести. Как было установлено ранее [15] механизм ползучести проскальзыванием зерен начинает действовать при температурах 1100°C и проходит не заметно (кривая 1) и сменяется механизмом диффузионно-вязкого течения в режиме установившейся ползучести в течение 12 часов при изотермической выдержки (деформация составляет около 1.7%). Процессы уплотнения способствуют уменьшению скорости изменения высоты образца и в последнем случае, вероятно, проявляется механизм спекания [16–17].

Активизация механизма «проскальзывания» зерен обусловлена взаимодействием при температурах более 1000°C метафосфата $Al(PO_3)_3$ с Al_2O_3 и влиянием аморфной фазы. В интервале установившейся ползучести этот механизм не оказывает влияния вследствие полного разложения $Al(PO_3)_3$ и кристаллизации образовавшегося фосфата алюминия $AlPO_4$. При этом прочность образца повышается и затрудняется проскальзывание зерен.

Деформация уменьшается при повышении температуры предварительной термообработки до 1600°C (рис. 1, кривая 2 и рис. 3). Общая деформация при изотермической выдержки 1504°C в течение 12 ч не превышает 0.8%. Это объясняется тем, что в интервале высоких температур (1300–1600°C) интенсивные фазовые превращения не происходят, а все компоненты композиции находятся в кристаллическом состоянии. Ползучесть протекает под действием трех процессов: диффузионно-вязкого течения, проскальзывания зерен наполнителя и спекания. Из ранее проведенных исследований следует [16], что какой из трех процессов превалирует, зависит от величины приложенной нагрузки и температуры.

Проведено исследование микроструктуры образцов рассматриваемой композиции после проведенного эксперимента на деформацию при 1300–1600°C под нагрузкой 0.2 МПа. В структуре наблюдается сильное уплотнение системы, т.е. происходит спекание ее (образование агрегатов) и наблюдается коалесценция пор (увеличение их в размере), сопровождающаяся уменьшением размера отдельных пор при не изменяющемся общем их объеме [17] (рис. 4, а и б). Под нагрузкой происходят изменения фазового состава и объединение агрегатов. Связка является «непрерывной» фазой, а поры увеличиваются в размерах. Агрегаты микроструктуры и поры хорошо видны при увеличении в 3000 раз (рис. 4, в).

Анализ результатов физико-химических исследований композиционных материалов на основе крупнозернистого наполнителя позволяет отметить, что их структура более устойчива к деформации, т.к. содержит зерна электрокорунда, занимающие в ней

значительный объем и определяющие основные свойства материала. В процессе испытания на ползучесть алюмофосфатной композиции при температурах более 1350°C происходит некоторое уплотнение фосфатной связки; структура цементирующей фазы, скрепляющей зерна электрокорунда, остается без изменений. Выявленные изменения структуры алюмофосфатной композиции после испытания на ползучесть обусловлены процессами, происходящими при их деформировании, в основном, в цементирующей фазе материала и на границе зерен.

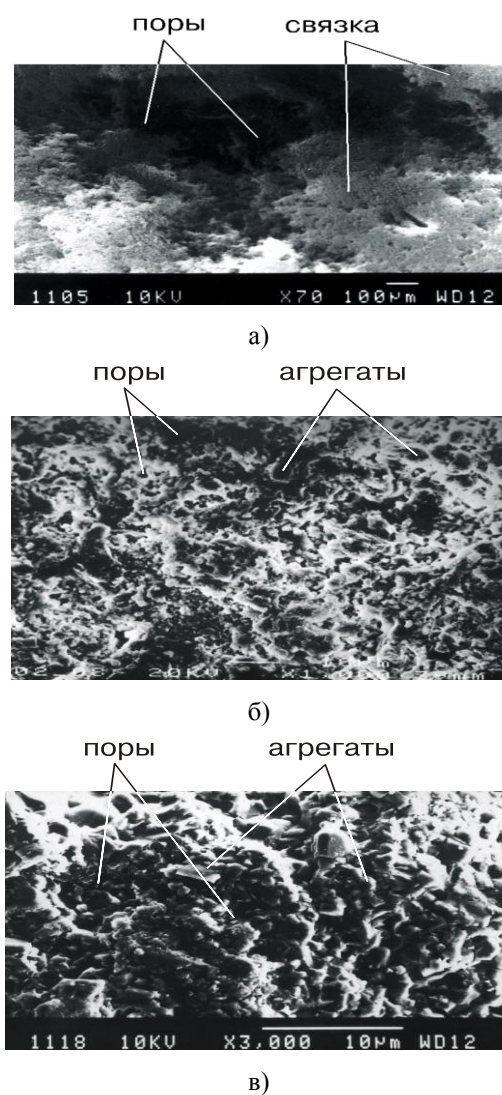


Рис. 4. Структура системы после испытания на ползучесть при 1400°C. Увеличение 70 (а), 1000 (б) и 3000 (в).

На кривой ДТА (рис. 5, кривая 2) термического анализа образца алюмосфатной композиции с зернистым наполнителем, обработанного при температуре 650 °C, обнаружены экзоэффекты в области температур 700–1000°C, вероятно, связанные с образованием мета- и ортофосфатов, соответственно. Эти эффекты сопровождаются небольшой потерей массы, связанной, возможно, с некоторым удалением фосфора (кривая 1).

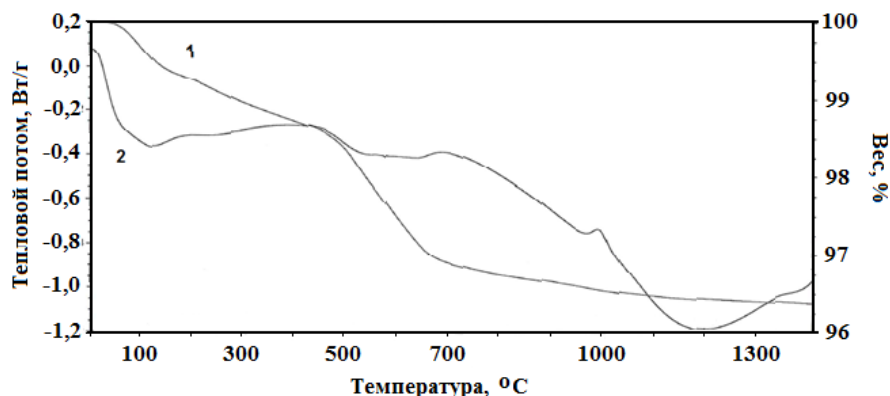


Рис.5. Кривые зависимости от температуры: 1 – зависимость веса от температуры; 2 – зависимость теплового потока от температуры.

Рентгенофлуоресцентный анализ подтверждает образование фосфатных соединений при нагреве и удаление фосфора при более высоких температурах (рис.5).

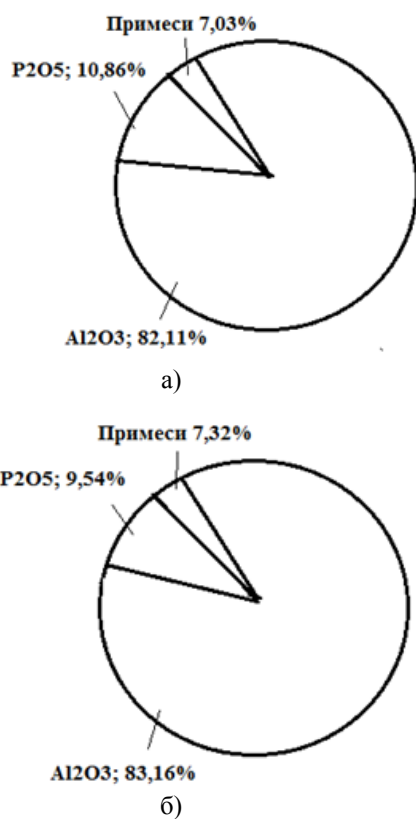


Рис. 5. Диаграммы элементного состава алюмофосфатной композиции, термообработанного при температуре 750°C (а) и 1600°C (б).

Следовательно, деформационные свойства алюмофосфатной композиции при температурах выше 1200°C зависят от содержания в составе кристаллической фазы, в том числе фосфатов, и стеклофазы [18–20].

Таким образом, установлено, что высокотемпературный нагрев и деформация до 1650 °C влия-

ют на структуру алюмофосфатной композиции. Это позволяет сделать заключение, что при варьировании составов композиций и технологических параметров производства возможно изготовление огнеупорных изделий с необходимыми физико-техническими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайдаршин Э. А., Шаяхметов У. Ш., Халиков Р. М. и др. Физико-химические особенности твердения алюмофосфатной композиции // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21. №1. С. 27–31.
2. Розе К. В., Гуревич А. Е., Дудеров Ю. Т. Технология изготовления и применения фосфатных огнеупорных материалов. Рига: ЛатНИИИТИ, 1979. 38 с.
3. Тананаев И. В., Копейкин В. А., Красный Б. Л., Левинов Б. М. пластическое течение порошкообразных кислых фосфатов поливалентных металлов при нагревании под нагрузкой // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21 №11. С. 1928–1930.
4. Wagh A. Chemical bonded phosphate ceramics. Amsterdam et al.: Elsevier, 2004. 284 p.
5. Тарасовский В. П., Лукин Е. С., Беляков А. В. Влияние размера кристаллов на микроструктуру и свойства керамики / Огнеупоры, №8, 1991, С. 11–14.
6. Лукин Е. С. Современная оксидная керамика с регулируемой структурой. Ч. I. Влияние агрегации порошков на спекание / Огнеупоры и техническая керамика. 1996. №1. С. 14–16.
7. Макаров Н. А., Лукин Е. С., Беляков А. В. Эволюция структуры при спекании керамики на основе оксида алюминия с эвтектической добавкой / Стекло и керамика, №4. 2002.
8. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров. М: Металлургия, 1972. 280 с.
9. Шаяхметов У. Ш., Васин К. А., Валеев И. М.. Установка для определения деформации и ползучести жаростойких материалов / Огнеупоры и техническая керамика. 2000. №5. С. 36–37.
10. Золотарев В. М., Никоноров Н. В., Игнатьев А. И. Современные методы исследования оптических материалов. Ч. 2. Учебное пособие, курс лекций. СПб.: НИУ ИТМО, 2013. 166 с.
11. Черноурков Н. Г., Нипрук О. В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: электр. учебно-метод. пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 57 с.
12. Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Термические методы анализа: учеб. пособие / А 57 СПбГЭТУ (ЛЭТИ). СПб., 1999. 40 с.

13. Шаяхметов У. Ш., Галяутдинов А. Г., Лобов А. В. Определение высокотемпературной деформации и ползучести материалов на сжатие. Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. 52 с.
14. ГОСТ 25040–81.
15. Оксидная керамика: Спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 584 с.
16. Бакунов В. С., Беляков А. В. К вопросу об анализе структуры керамики // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. №2. С. 243–248.
17. Халиков Р. М., Шаяхметов У. Ш., Галяутдинов А. Г. Химия и структура композиций на основе фосфатов. Уфа: РИЦ БашГУ, 2012. 162 с.
18. Шаяхметов У. Ш., Третьякова В. С., Халиков Р. М., Хайдаршин Э. А., Захаров А. В., Хамидуллин А. Р. Влияние температуры на деформацию алюмофосфатной системы // Огнеупоры и техническая керамика. 2017. №3. С. 9–16.
19. Трещалина Ю. Н., Евтушенко Е. И., Дороганов В. А. Механохимически активированные фосфатсодержащие огнеупорные композиционные материалы // Новые огнеупоры. 2016. №1. С. 39–42.
20. Шаяхметов У. Ш., Мурзакова А. Р. Высокотемпературная деформация и ползучесть наноструктурированной композиционной керамики на основе оксида алюминия // Новые огнеупоры. 2014. №6. С. 20–24.

Поступила в редакцию 13.03.2018 г.

CHANGES IN THE STRUCTURE OF THE ALUMOPHOSPHATE COMPOSITION AT HIGH-TEMPERATURE DEFORMATION

© A.U. Shayakhmetov¹, A.R. Khamidullin^{2*}, A.K. Shayakhmetov²,
G.G. Akhmetshina², N.N. Vdovenko², I.V. Nedoseko³

¹*Ufaorgsynthesis*

2 Birsky Tract Street, 450051 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²*Bashkir State University*

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³*Ufa State Petroleum Technological University*

1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: aidar_kh_r@mail.ru*

Optical microscopy, X-ray fluorescence elemental studies, and differential thermal analysis were used to study the structural transformations of the aluminophosphate composition under high-temperature strain under load. The studies have shown a strong compaction of the structure of the system, associated with the sintering of the composition. In addition, there is formation of aggregates, meta- and orthophosphates, glass phases, which regulate the quality characteristics of the aluminophosphate composition. Loading changes phase composition and aggregation of the aggregates. The bounding is a “continuous” phase; the pores grow in size. The results of the studies enable predicting deformation of the ceramic composite during operation under high temperature conditions and optimizing the technology of manufacturing ceramic refractories with the required parameters. The ability of phosphate nanoset to form solid-phase structures with many fillers: oxides, silicates, aluminosilicates is used in the production of various refractory compositions. In the works on the technology of obtaining composite materials on inorganic bonds, the physical and chemical processes describing the kinetics of the formation of the microstructure at temperatures from 25 °C to 1650 °C were not properly studied. To determine the ability of a material to work stably at high temperatures, it is necessary to study the thermal processes occurring in aluminophosphate composites when heated under load. The purpose of this work is to study the effect of temperature, high-temperature strain, and loading of the aluminophosphate composition on the structure.

Keywords: composite ceramics, structure, aluminophosphate composition, 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. Khaidarshin E. A., Shayakhmetov U. Sh., Khalikov R. M. i dr. Fiziko-khimicheskie osobennosti tverdeniya alyumoosfatnoi kompozitsii. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2016. Vol. 21. No. 1. Pp. 27–31.
2. Roze K. V., Gurevich A. E., Duderov Yu. T. Tekhnologiya izgotovleniya i primeneniya fosfatnykh ognepornykh materialov [Technology of production and application of phosphate refractory materials]. Riga: LatNIINTI, 1979.
3. Tananaev I. V., Kopeikin V. A., Krasnyi B. L., Levinov B. M. Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy. 1985. Vol. 21 No. 11. Pp. 1928–1930.
4. Wagh A. Chemical bonded phosphate ceramics. Amsterdam et al.: Elsevier, 2004.
5. Tarasovskii V. P., Lukin E. S., Belyakov A. V. Vliyanie razmera kristallov na mikrostrukturu i svoystva keramiki / Ogneupory, No. 8, 1991, Pp. 11–14.
6. Lukin E. S. Sovremennaya oksidnaya keramika s reguliruemoi strukturoi. Ch. I. Vliyanie agregatsii poroshkov na spekanie / Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 1996. No. 1. Pp. 14–16.
7. Makarov N. A., Lukin E. S., Belyakov A. V. Evolyutsiya struktury pri spekanii keramiki na osnove oksida aliuminiya s evtekticheskoi dobavkoi / Steklo i keramika, No. 4. 2002.
8. Strelou K. K. Struktura i svoystva ogneporov [Structure and properties of refractories]. M: Metallurgiya, 1972.
9. Shayakhmetov U. Sh., Vasin K. A., Valeev I. M.. Ustanovka dlya opredeleniya deformatsii i polzuchesti zharostoikikh materialov / Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2000. No. 5. Pp. 36–37.
10. Zolotarev V. M., Nikonov N. V., Ignat'ev A. I. Sovremennye metody issledovaniya opticheskikh materialov. Pt. 2. Uchebnoe posobie, kurs lekttsii [Modern methods of studying optical materials. Part 2. Textbook, lecture course]. Saint Petersburg: NIU ITMO, 2013.
11. Chernorukov N. G., Nipruk O. V. Teoriya i praktika rentgenofluorestsennogo analiza: elektr. uchebno-metod. posobie [Theory and practice of X-ray fluorescence analysis: electronic methodological textbook]. Nizhnii Novgorod: Nizhegorodskii gosuniversitet, 2012.

12. Al'myashev V. I., Gusarov V. V. Termicheskie metody analiza: ucheb. posobie / A 57 SPbGETU (LETI). Saint Petersburg, 1999.
13. Shayakhmetov U. Sh., Galyautdinov A. G., Lobov A. V. Opredelenie vysokotemperaturnoi deformatsii i polzuchesti materialov na szhatie [Determination of high-temperature deformation and creep of materials on compression]. Ufa: RITs BashGU, 2015.
14. GOST 25040–81.
15. 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.
16. Bakunov V. S., Belyakov A. V. Neorganicheskie materialy. 1996. Vol. 32. No. 2. Pp. 243–248.
17. Khalikov R. M., Shayakhmetov U. Sh., Galyautdinov A. G. Khimiya i struktura kompozitsii na osnove fosfatov [Chemistry and structure of phosphate-based compositions]. Ufa: RITs BashGU, 2012.
18. Shayakhmetov U. Sh., Tret'yakova V. S., Khalikov R. M., Khaidarshin E. A., Zakharov A. V., Khamidullin A. R. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2017. No. 3. Pp. 9–16.
19. Trepalina Yu. N., Evtushenko E. I., Doroganov V. A. Novye ogneupory. 2016. No. 1. Pp. 39–42.
20. Shayakhmetov U. Sh., Murzakova A. R. Novye ogneupory. 2014. No. 6. Pp. 20–24.

Received 13.03.2018.