

Д. т. н. **У. Ш. Шаяхметов** (✉), к. х. н. **Р. М. Халиков**, к. ф.-м. н. **А. Р. Хамидуллин**,  
**А. К. Шаяхметов**, **Э. А. Хайдаршин**

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия

УДК 621.742.4.017:539.37/38

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ АЛЮМОФОСФАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Изучены физико-химические процессы и изменение структуры при нагреве под нагрузкой алюмофосфатной композиции. Методами рентгенофазового анализа, оптико-электронной, сканирующей электронной микроскопии со встроенной системой энергодисперсионной спектроскопии исследованы составы продуктов твердения композиции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  — фосфатное связующее и их превращения в высокотемпературных областях взаимодействия. Результаты исследования позволяют предсказывать деформационное поведение керамики при эксплуатации и оптимизировать технологию изготовления огнеупорных керамических материалов с необходимыми характеристиками.

**Ключевые слова:** алюмофосфатные композиции (АФК), деформация, ползучесть, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия.

**В** разнообразных огнеупорных материалах используется способность алюмофосфатных композиций (АФК) сформировывать твердофазные структуры со многими наполнителями: оксидами, силикатами, алюмосиликатами [1]. В работах по технологии получения композиционных материалов на неорганических связках физико-химические процессы, описывающие кинетику формирования микроструктуры от 25 до 1650 °С, изучены недостаточно. Для определения способности материала устойчиво работать при высоких температурах необходимо изучение деформационных характеристик и термических процессов, проходящих в АФК при нагревании [2].

Цель данной работы — исследование влияния температуры деформации под нагрузкой на структуру продуктов твердения и их превращения при нагревании композиции на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  — фосфатное связующее. В работе были использованы следующие основные материалы: тонкомолотый  $\alpha$ -глинозем квалификации ч. по ТУ 6-09-426-75 (удельная поверхность 2 м<sup>2</sup>/г, максимальная температура обжига 1600 °С, химический состав, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,62,  $\text{SiO}_2$  0,09,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,01,  $\text{MgO}$  0,007,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,013,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,24) и 85 %-ная ортофосфорная кислота квалификации ч. по ГОСТ 10678, в качестве наполнителя — электроплавленный белый корунд следующего химического состава, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,9,  $\text{SiO}_2$  0,10,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,20–0,25,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ≤ 0,02–0,03, С 0,10–0,15.



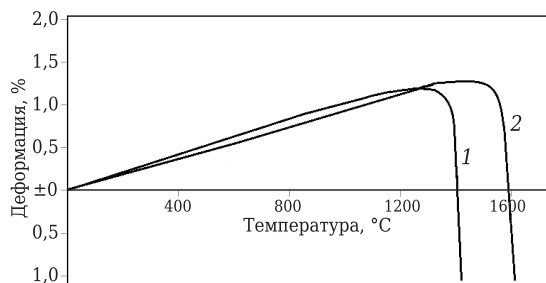
У. Ш. Шаяхметов  
E-mail: rusairu@ufanet.ru

Для установления оптимальных условий получения керамических материалов и изделий, а также для интерпретации результатов исследований в работе использовали ряд методик изучения физико-технических характеристик и структуры образцов АФК. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker (напряжение 45 кВ, ток 40 мА) с монохроматизированным  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0,154060$  нм) в интервале углов дифракции  $2\theta$  от 2 до 80 °С с шагом 0,02 и выдержкой 5 с; был также использован рентгеновский дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Анализ дифрактограмм проводили с использованием программы MAUD (полное профильное уточнение или метод Ритвельда), идентификацию фаз — с использованием базы данных PDF-2, микроскопические исследования — на полированных и травленных шлифах, а также на поверхности скола методами оптической и электронной микроскопии. Для этого использовали USB-микроскоп Digital Microscope x500, оптико-электронный микроскоп Olympus DSX500, настольный сканирующий электронный микроскоп Phenom ProX со встроенной системой энергодисперсионной спектроскопии (погрешность 1 %, разрешение 40 Å (x300000)). Методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре S2 PUMA (Bruker) оценивали присутствие фосфатных соединений в АФК.

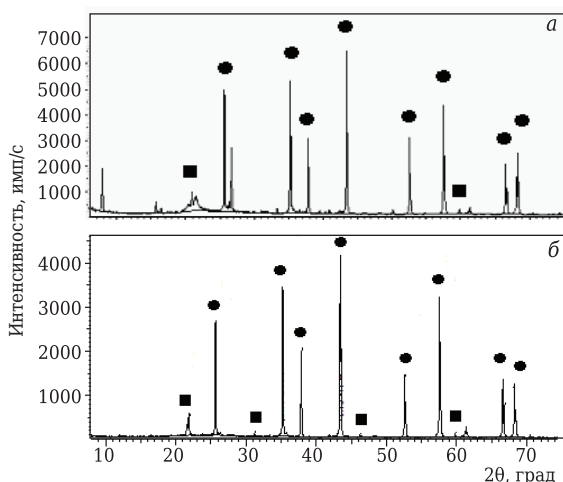
Деформацию АФК исследовали методом одноосного сжатия цилиндрических образцов диаметром 38 и высотой 50 мм по методике [3] и ГОСТ 25040. Перед испытанием на деформацию и ползучесть под стандартной нагрузкой 0,2 МПа образцы АФК предварительно термооб-

рабатывали при 750 и 1580 °С: сначала сушили в сушильном шкафу со скоростью подъема температуры до 110 °С 0,04–0,05 °С/мин с выдержкой при 90–100 °С в течение 12 ч, затем нагревали в муфельной печи со скоростью около 0,2 °С/мин до 180 °С, далее до 750 и 1580 °С со скоростью 1 °С/мин с выдержкой 1 ч.

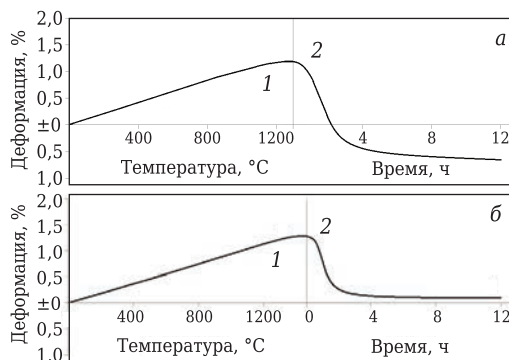
На рис. 1 показаны кривые деформации АФК после термообработки. После термообработки при температуре 750 °С начало деформации АФК



**Рис. 1.** Деформация АФК при нагреве под нагрузкой 0,2 МПа после предварительной термообработки при 750 (1) и 1580 °С (2)



**Рис. 2.** Дифрактограмма композиции α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–фосфатное связующее после термообработки при 900 °С до деформации (а) и после деформации при 1600 °С (б): ● — α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ■ — AlPO<sub>4</sub>

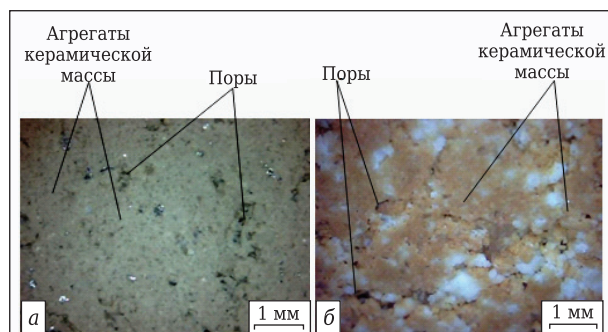


**Рис. 3.** Деформация образцов АФК при нагреве (1) и ползучесть (2) после термообработки при 750 (а) и 1580 °С (б)

установлено при температуре 1310 °С. 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<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и ортофосфата AlPO<sub>4</sub>. С ростом температуры предварительной термообработки до 1580 °С начало деформации смещается в область более высоких температур (см. рис. 1, кривая 2) и составляет 1510 °С. Повышение температурной области начала деформации до более высокой температурной области связано с прекращением фазовых процессов, с образованием стабильной структуры, состоящей из высокотемпературных форм оксида и ортофосфата алюминия, керамической связки. Процесс деформации образца связан с образованием стеклофазы и деформацией спеченной при 1580 °С исследуемой системы. Следует отметить, что увеличение деформации под нагрузкой при температурах выше 1300 °С носит закономерный характер. Оно обусловлено структурными изменениями, связанными с разложением Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, образованием дополнительного количества AlPO<sub>4</sub> с последующей кристаллизацией, что показано на рис. 2.

Ползучесть также изучали на образцах АФК после предварительной термообработки при 750 и 1580 °С, отступая от температуры 0,4 %-ной деформации на нулевое значение (см. рис. 1), что составляло 1304 и 1504 °С соответственно (рис. 3). Исследования проводили по предыдущей методике [3] путем замера изменения размеров образцов при одноосном сжатии в изотермическом режиме. Из кривых деформации при нагреве образца АФК под нагрузкой после термообработки при 750 °С и в режиме ползучести при 1304 °С следует (см. рис. 3, а), что уплотнение композитов протекает интенсивно, обуславливая усадку образца, а приложенные нагрузки вызывают значительные деформации в режиме установившейся ползучести. Как было установлено ранее [4], механизм ползучести проскальзыванием зерен начинает действовать при 1100 °С, проходит незаметно (см. рис. 3, а, кривая 1) и сменяется механизмом диффузионно-вязкого течения в режиме установившейся ползучести в течение 12 ч при изотермической выдержке (деформация ~1,7 %). Процессы уплотнения способствуют уменьшению скорости изменения высоты образца, и в последнем случае, вероятно, проявляется механизм спекания [5, 6].

Активизация механизма «проскальзывания» зерен обусловлена взаимодействием выше 1000 °С Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и влиянием аморфной фазы. В интервале установившейся ползучести этот механизм не оказывает влияния вследствие полного разложения Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и кристаллизации образовавшегося фосфата алюминия AlPO<sub>4</sub>. При этом прочность образца АФК повышается и проскальзывание зерен затрудняется.



**Рис. 4.** Структура АФК: а — после термообработки при 900 °С (× 500); б — после испытания на ползучесть при 1550 °С в течение 28 ч под нагрузкой 0,8 МПа (× 500)

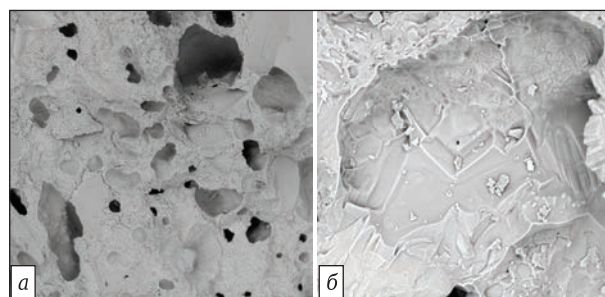
Деформация АФК уменьшается при повышении температуры предварительной термообработки до 1580 °С (см. рис. 1, кривая 2, рис. 3, б). Общая деформация при изотермической выдержке при 1504 °С в течение 12 ч не превышает 0,8 %. Это объясняется тем, что в интервале высоких температур (1300–1600 °С) интенсивные 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 [5], что какой из трех процессов доминирует, зависит от величины приложенной нагрузки и температуры.

Микроструктура композиции до и после деформации представлена агрегатами, содержащими зерна наполнителя, связки и пор (рис. 4, 5). Исследована микроструктура образцов АФК после проведенного эксперимента на деформацию при 1300–1500 °С под нагрузкой 0,2 МПа. В структуре наблюдается сильное уплотнение системы, т. е. происходит ее спекание (образование агрегатов) и наблюдается коалесценция пор, сопровождающаяся уменьшением размера отдельных пор при неизменяющемся общем их объеме [6] (рис. 6). 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 3000-кратном увеличении (рис. 6, 7). Содержание в определенной точке поверхности того или другого химического элемента показано на рис. 7. Точка поверхности отмечена знаком «+».

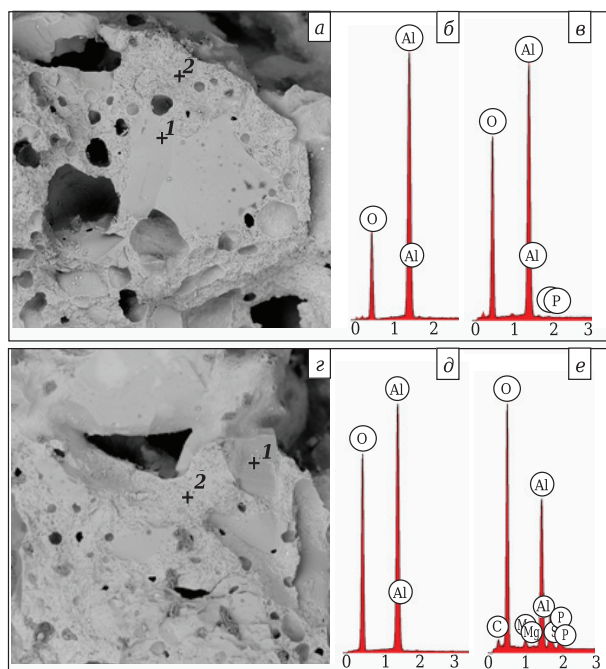
На рис. 7, а показана поверхность АФК, на которой наблюдаются относительно изотропные области и обволакивающие их другие структурные области. Согласно результату энергодисперсионного спектра в точке 1 становится ясным, что эта область представляет собой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 7, б). Эту зону окружает относительно пористая область, энергодисперсионный спектр которой показывает присутствие алюмофосфатов (см. рис. 7, в). Результаты рентгенофлуорес-



**Рис. 5.** Структура АФК до (а) и после испытания на деформацию (б) при 1550 °С в течение 1 ч без нагрузки (× 500)



**Рис. 6.** Микроструктура образца АФК до (а) и после испытания на деформацию при 1600 °С (б)



**Рис. 7.** Микроструктура образца АФК до деформации (а) с энергодисперсными спектрами (б, в) и после испытания (г) с энергодисперсными спектрами (д, е) на деформацию при 1600 °С

центного анализа подтверждают образование фосфатных соединений при нагреве (рис. 8).

Следовательно, деформационные свойства АФК при высоких температурах объясняются содержанием в их составе кристаллической



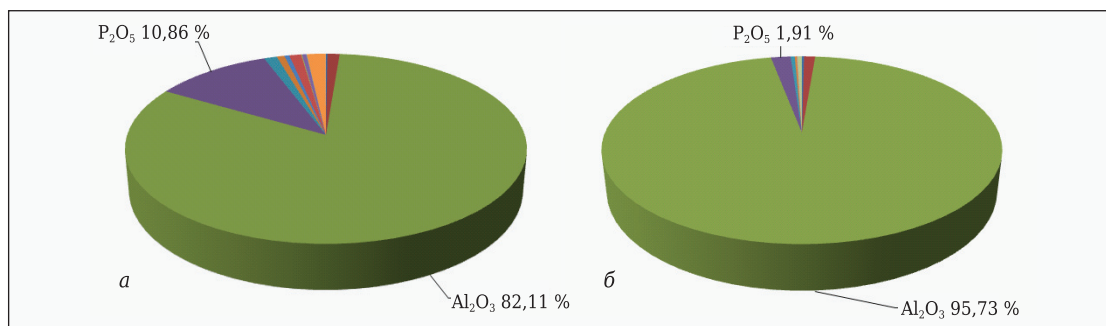


Рис. 8. Диаграммы элементного состава АФК до деформации при 600 °C (а) и после испытания на деформацию при 1600 °C (б)

фазы и стеклофазы. Анализ результатов физико-химических исследований композиционных материалов на основе крупнозернистого наполнителя позволяет отметить, что их структура более устойчива к деформации, поскольку содержит зерна электрокорунда, занимающие в ней значительный объем и определяющие основные свойства материала [7–9]. В процессе испытания на ползучесть АФК на электрокорунде выше 1350 °C происходит некоторое уплотнение фосфатной связки; структура цементирующей фазы, скрепляющей зерна электрокорунда, остается без изменений. Такие изменения структуры АФК после испытания на ползучесть обусловлены процессами, происходящими при их деформировании, в основном в цементирующей фазе материала и на границе зерен.

#### Библиографический список

1. Хайдаршин, Э. А. Физико-химические особенности твердения алюмофосфатной композиции / Э. А. Хайдаршин, У. Ш. Шаяхметов, Р. М. Халиков [и др.] // Вестник Башкирского университета. — 2016. — Т. 21, № 1. — С. 27–31.
2. Wagh, A. Chemical bonded phosphate ceramics / A. Wagh [et al.]. — Amsterdam : Elsevier, 2004. — 284 p.
3. Шаяхметов, У. Ш. Определение высокотемпературной деформации и ползучести материалов на сжатие / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Галяутдинов, А. В. Лобов. — Уфа : РИЦ БашГУ, 2015. — 52 с.
4. Бакунов, В. С. Оксидная керамика : спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беяков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.
5. Бакунов, В. С. К вопросу об анализе структуры керамики / В. С. Бакунов, А. В. Беяков // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 243–248.
6. Халиков, Р. М. Химия и структура композиций на основе фосфатов / Р. М. Халиков, У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Галяутдинов. — Уфа : РИЦ БашГУ, 2012. — 162 с.

Фазовый состав связки АФК соответствует цементному и имеет температурные превращения, описанные выше.

Таким образом, установлено, что деформация влияет на микроструктуру и фазовый состав алюмофосфатов при нагреве до 1650 °C. Варьирование технологических составов и параметров АФК позволяет изготавливать огнеупорные керамические изделия конструкционного назначения с необходимыми физико-техническими показателями. По разработанной технологии организовано инновационное производство профилированных изделий больших размеров со сложной конфигурацией внутренних и внешних поверхностей при относительно низких температурах термообработки.

7. Шаяхметов, У. Ш. Влияние температуры на деформацию алюмофосфатной системы / У. Ш. Шаяхметов, В. С. Третьякова, Р. М. Халиков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2017. — № 3. — С. 9–16.
8. Трепалина, Ю. Н. Механохимически активированные фосфатсодержащие огнеупорные композиционные материалы / Ю. Н. Трепалина, Е. И. Евтушенко, В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 39–42.
9. Трепалина, Ю. Н. Mechanochemically activated phosphate-containing refractory composite materials / Yu. N. Trepalina, E. I. Evtushenko, V. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 42–45.
9. Шаяхметов, У. Ш. Особенности высокотемпературной ползучести безобжиговых керамических материалов / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин. — М. : Химия, 2005. — 224 с. ■

Получено 23.02.18

© У. Ш. Шаяхметов, Р. М. Халиков, А. Р. Хамидуллин, А. К. Шаяхметов, Э. А. Хайдаршин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ICACC19 — 43-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

27 января — 1 февраля 2019 г. | Дейтона-Бич, США

43<sup>RD</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON  
ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES  
ceramics.org/icacc2019