

# Композиционные материалы на основе корундового и пирофиллитового сырья

А. Р. Мурзакова, У. Ш. Шаяхметов, Ю. С. Юмабаев, Р. У. Шаяхметов

---

Рассмотрена технология создания композиционных керамических материалов на фосфатном связующем (ФС). Определены основные технические характеристики композитов на основе корундового и пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау. Показано их преимущество. При удовлетворительной прочности они обладают низким термическим расширением, небольшой теплопроводностью, высокими морозостойкостью и термостойкостью. Такие материалы могут быть рекомендованы в качестве огнеупорных и конструкционных для применения их в интервале температур до 1250 – 1350°С в зависимости от состава исходной шихты.

**Ключевые слова:** электрокорунд, пирофиллит, фосфатное связующее.

---

The article describes the technology of composite ceramic materials based phosphate binders. The main technical characteristics of the composite Comrade based on corundum and pyrophyllite raw material deposits of the Kul-Yurt-Tau. Showing their advantage. If a satisfactory strength, they have a low thermal expansion, low thermal conductivity, high frost-Stu and heat resistance. Such materials can be recommended as a fire-resistant construction and to apply them in temperatures up to 1250-1350 °C depending on the composition of the original charge.

**Keywords:** electroemery, pyrophyllite, phosphate binder.

---

## Введение

Подавляющее большинство химических элементов различных групп периодической системы Д.И. Менделеева может взаимодействовать в определенных условиях с ортофосфорной кислотой  $H_3PO_4$ , образуя фосфатные материалы. При этом ФС рассматриваются как гомогенные растворы неорганических полимеров, стабильность, клеящие и связывающие свойства которых зависят от их химического состава и концентрации  $P_2O_5$  в их составе [1]. Метод химического связывания ФС имеет следующие преимущества: возможность получения изделий сложной конфигурации с достаточно высокой точностью геометрических форм и размеров; возможность изготовления как мелкоштучных, так и крупногабаритных изделий с регулируемыми техническими свойствами; отсутствие высокотемпературного обжига; отсутствие потери материалов при получении изделий; сравнительно высокая произво-

дительность и легкая автоматизация процесса изготовления изделий [2 – 4].

В современном производстве фосфатные связующие широко применяются при изготовлении материалов различного назначения на основе оксидных, алюмосиликатных, неметаллических тугоплавких соединений и т.д. [1, 4]. Это позволяет снизить температуру обработки изделий до 500 – 600°С или исключить нагрев и обеспечить необходимую технологическую прочность при комнатной температуре по сравнению с другими связующими [5, 6].

Пирофиллит является наиболее подходящим компонентом для связывания инертных зернистых наполнителей огнеупоров и грубой керамики в технологии фосфатных материалов. Отличительными его особенностями являются незначительные объемные изменения при нагревании, химическая инертность и высокая химическая стойкость; при этом огнеупорность зависит от содержания примесей и составляет в среднем 1680°С. В настоящее время

актуальным остается изучение физико-химических основ получения керамических композиционных материалов на фосфатных связующих с применением пирофиллитового сырья (ПФС) [7, 8].

Цель работы — исследование физико-химических аспектов формирования керамических композиционных материалов на основе корундового и пирофиллитового сырья на ФС.

### Материалы и методы исследования

Для приготовления композитов применяли электрокорунд (ЭК) — фракции 1,5 – 2 мм и 0,2 – 0,3 мм, тонкомолотое ПФС месторождения Куль-Юрт-Тау; алюмохромфосфатное связующее (АХФС), ортофосфорную кислоту ( $H_3PO_4$ ).

Технология приготовления образцов из композиционных материалов заключалась в смешивании ЭК двух фракций с ФС, после чего в смесь вводили порционно тонкоизмельченное ПФС и тщательно перемешивали. Из приготовленных шихт с помощью прессования и трамбования, в зависимости от количества ФС, готовили образцы. Составы с АХФС после выдержки на воздухе в течение 7 суток приобретали прочность до 35 МПа. Затем их подвергали термообработке при 400°C со скоростью подъема температуры 2 – 3 град./мин. В случае использования  $H_3PO_4$  термообработку образцов проводили со скоростью около 0,5 град./мин до 200°C и 1 – 2 град./мин до более высоких температур с выдержкой в течение 1 ч при температурах обжига.

Содержание ФС выбирали с таким расчетом, чтобы исходная смесь соответствовала массам сухой и пластичной консистенции, что позволяет получать керамический композиционный материал с оптимальными физико-механическими свойствами. При изучении физико-химических процессов в композициях с целью усиления получаемых эффектов, а также при получении изделий методом пластического формования отношение “твердая фаза : жидкая фаза” (т : ж) изменяли в более широких пределах, но вид и соотношение компонентов в твердой части сохранялись неизменными.

Исследовали следующие составы: ПФС – ФС (таблица, составы 1, 2), ПФС – ЭК– ФС (таблица, составы 3, 4).

Исследование термического поведения в динамических условиях проводили методом термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Для изучения фазовых и структурных изменений в системах использовали цилиндрические образцы диаметром 10 и высотой 15 мм, изготовленные из тщательно перемешанных формовочных

масс методом прессования на гидравлическом прессе в металлических пресс-формах под удельным давлением 20 МПа. Все образцы перед испытанием подвергали предварительной сушке при 100°C. Для идентификации присутствующих в исследуемых объектах кристаллических и квазикристаллических веществ, оценки их концентраций, изменения их состояния и структурных характеристик в результате химического активирования использовали рентгенографический (качественный и количественный) фазовый анализ, выполненный на дифрактометре D8 ADVANCE (фирма Bruker) и дифрактометре ДРОН-4 (фирма ЛОМО). Анализы проводили в режиме шагового сканирования (шаг —  $0,05^\circ 2\theta$ , время экспозиции в точке — 1 и 3 с). Препараты для объекта готовили путем прессовки порошка исследуемого материала в стандартную дисковую кювету из кварцевого стекла; во время съемки препарат вращался в собственной плоскости со скоростью 1 об./с. Режимы работы рентгеновской трубки на дифрактометре ДРОН-4 — 7 – 20 кВ, 30 мА, на дифрактометре D8 ADVANCE — 40 кВ, 30 мА. Качественный фазовый анализ проводили по дифрактограммам, полученным на дифрактометре D8 ADVANCE в интервале  $3 – 65^\circ 2\theta$ . Расчет значений межплоскостных расстояний дифракционных рефлексов проводили автоматически по программе EVA, входящей в комплект математического обеспечения дифрактометра.

### Результаты

При соотношении в компонентах т : ж = 3 разрешенность термических эффектов, обусловливаемых взаимодействием ФС с сухим компонентом и превращением продуктов этих взаимодействий, является достаточно высокой. Результаты изучения изменения массы композиции после сушки на воздухе при 110°C в течение 1 ч показывают, что все композиции (таблица) являются гигроскопичными, а в случае применения в качестве связующего ортофосфорной кислоты быстро увлажняются на воздухе. Это говорит о том, что продукты взаимодействия связующего с наполнителями (ФС) гигроскопичны после сушки при температуре 110°C.

Таблица

Составы исследованных композитов

№	Содержание, масс.%					Массовое соотношение “т : ж”
	ПФС	ЭК		$H_3PO_4$	АХФС	
		№ 125	№ 12			
1	75	—	—	25	—	3
2	75	—	—	—	25	3
3	23	28	37	12	—	7,3
4	23	28	37	—	12	7,3

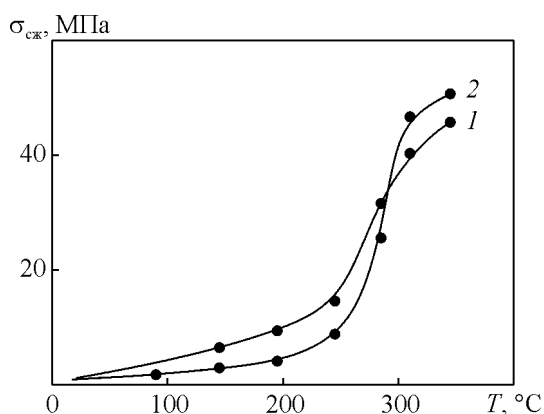


Рис. 1. Зависимость прочности сжатия композиций от температуры термообработки: 1 – ПФС –  $H_3PO_4$ ; 2 – ПФС – ЭК –  $H_3PO_4$ .

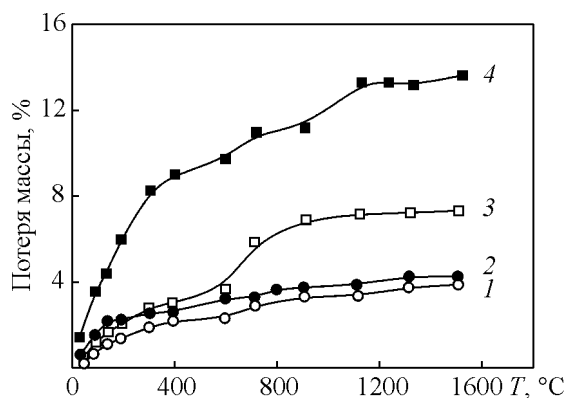


Рис. 3. Зависимость изменения массы от температуры термообработки составов: 1 – ЭК – ПФС –  $H_3PO_4$ , 2 – ЭК – ПФС – АХФС, 3 – ПФС –  $Al_2O_3 - H_3PO_4$ , 4 – ПФС –  $H_3PO_4$ .

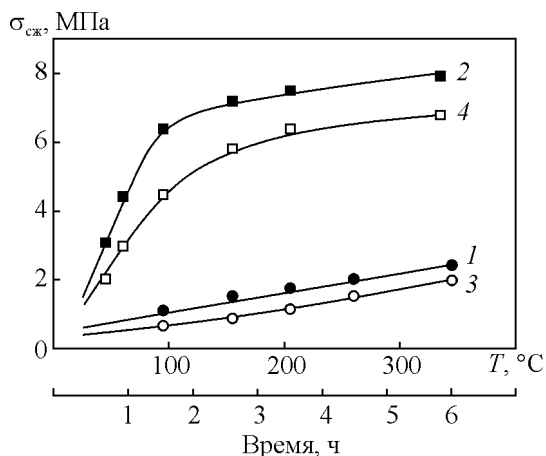


Рис. 2. Кривые изменения прочности сжатия во времени для составов: 1, 2 – ПФС – АХФС, 3, 4 – ПФС – ЭК – АХФС. 1, 3 – при комнатной температуре; 2, 4 – при нагревании.

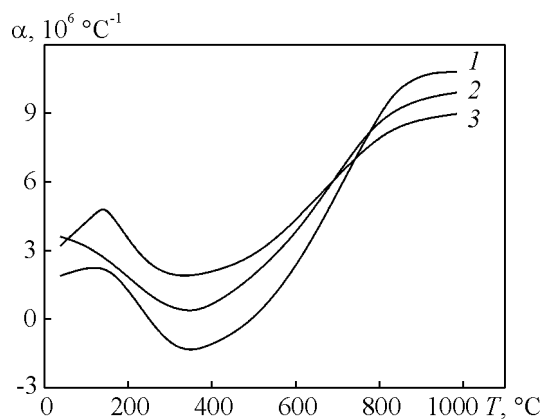


Рис. 4. Зависимость КЛТР от температуры составов (таблица) 1 (1), 3 (2), 4 (3).

Исследование кинетики структурообразования в системе ПФС –  $H_3PO_4$  и ПФС – ЭК –  $H_3PO_4$  показало, что в случае применения в качестве связующего кислоты, затверждение происходит в температурном интервале 250 – 370°C (рис. 1) в результате взаимодействия ПФС с кислотой. При этом, по данным рентгенофазового анализа, образуются фосфаты алюминия. При температурах 250°C и выше прочность при сжатии системы ПФС – ЭК –  $H_3PO_4$  за 1 – 4 ч достигает 30 – 50 МПа.

В случае применения АХФС (рис. 2) затверждение происходит при нормальных условиях вследствие твердения самого связующего. После выдержки в течение 7 суток прочность системы ПФС – АХФС и ПФС – ЭК – АХФС составляет 15 – 20 МПа. Значительная часть прочности приобретает после нагрева до 110°C. Структурообразование происходит за первые 1 – 3 ч в температурном интервале 110 – 250°C.

Из кривых изменения массы при нагревании (рис. 3) следует, что до 270°C потеря массы происходит в результате удаления свободной воды, а в интервале 470 – 900°C – удаления связанной воды из пирофиллита и кислых фосфатов (у “чистого” пирофиллита в указанном интервале температур потеря массы составляет около 6%).

Кинетические кривые прочности и изменения массы сопоставляли с кривыми коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) при нагревании: первоначально наблюдается некоторое увеличение объема (рис. 4), затем первая ступень удаления воды сопровождается уменьшением объема до первоначальных размеров, а при дальнейшем нагревании происходит его расширение в результате фазовых превращений в продуктах взаимодействия ПФС с кислотой независимо от удаления влаги из ПФС.

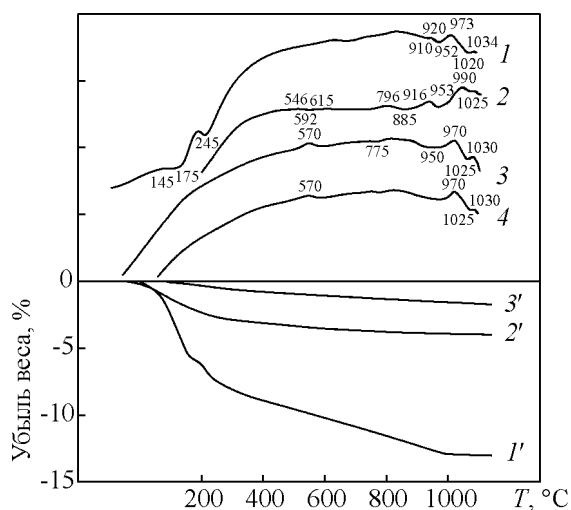


Рис. 5. Кривые ДТА и ТГ(′) для составов (таблица) 1 (1), 3 (2), 4 (3) и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (4).

Эксплуатационные характеристики материала определяются главным образом физико-химическими процессами, происходящими при его нагреве [7, 8]. Для этого были исследованы системы:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\tau$  :  $\text{ж}$  = 2 : 1) — модельная алюмофосфатная композиция, ПФС –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\tau$  :  $\text{ж}$  = 2 : 1) — пирофиллитофосфатная композиция, ЭК – ПФС –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и ЭК – ПФС – АХФС.

На рис. 5 приведены потеря веса и дериватограммы исследованных композиций составов 1, 3, 4 (таблица).

На кривой ДТА состава ПФС –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  наблюдаются три эндотермических эффекта в низкотемпературной области: при 145, 175 и 245°C, обусловленные удалением химически связанной воды из фосфатов-новообразований при твердении (рис. 5, кривая 1).

Ступенчатое удаление воды проявляется и на кривых ДТА (130, 170, 242°C) и ТГ (180 и 275°C). В высокотемпературной области наблюдаются эндотермический эффект при 910°C, связанный с появлением жидкой фазы; экзотермические эффекты при 973 и 1034°C, обуславливаемые растворением твердых компонентов в жидкой фазе и кристаллизацией фосфата алюминия. Последние два эффекта заметны и на кривой ДТА пробы модельного состава  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (рис. 5, кривая 4). Потеря веса происходит во всем интервале температуры нагрева, однако ее интенсивность меняется с ростом температуры. Общая потеря к 1050°C составляет 13,2%, из которых 6,53% приходится на долю пирофиллита, а 6,67% — на долю  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

На кривых ДТА всех исследованных проб наблюдаются экзотермические эффекты при 570, 970,

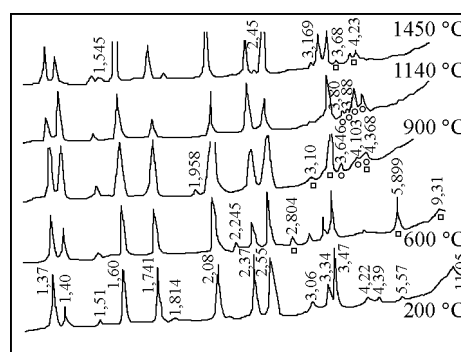


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы композиции состава 3:  $\circ$  –  $\text{AlPO}_4$ , —  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ .

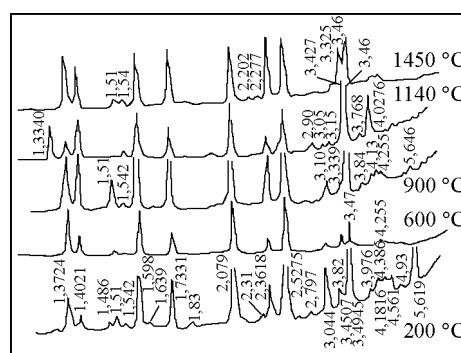


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы композиции состава 4.

1030°C в составах на АХФС и при 798, 916, 990, 1030°C в составах на  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Эти эффекты обуславливаются кристаллизацией фосфатов алюминия (570 и 970 – 990°C), фосфатов кремния (798°C), и образованием муллита (1030°C). Природу сильного экзoeffекта при 916°C на кривой ДТА пробы состава 3 трудно расшифровать, так как на кривых ДТА других составов такого эффекта нет, рентенографически идентифицировать фазы также не удастся. Этот эффект может быть возможен из-за реакции взаимодействия фосфатов с оксидом кремния или с муллитом, образующимися при разложении пирофиллита. Не исключено также взаимодействие корунда с фосфатами кремния.

Результаты рентенографического анализа композиций на основе корунда и пирофиллита состава 3 (таблица) представлены на рис. 6:  $\text{AlPO}_4$  — кристобалит 3,168; 1545 Å — 1450°C;  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -кристобалит) 4,103; 2,45 Å — 900, 1140, 1450°C;  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (формы С) — 5,899; 2,804; 2,245 Å — 600 °C;  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (формы В) — 3,645; 4,368 Å — 900°C. Линии 3,39 и 1,813 Å можно отнести к  $\text{Si}_2\text{PO}_7$  кубической модификации.

Согласно рентгеновским дифрактограммам, представленным на рис. 7, в композиции 4 (таблица),

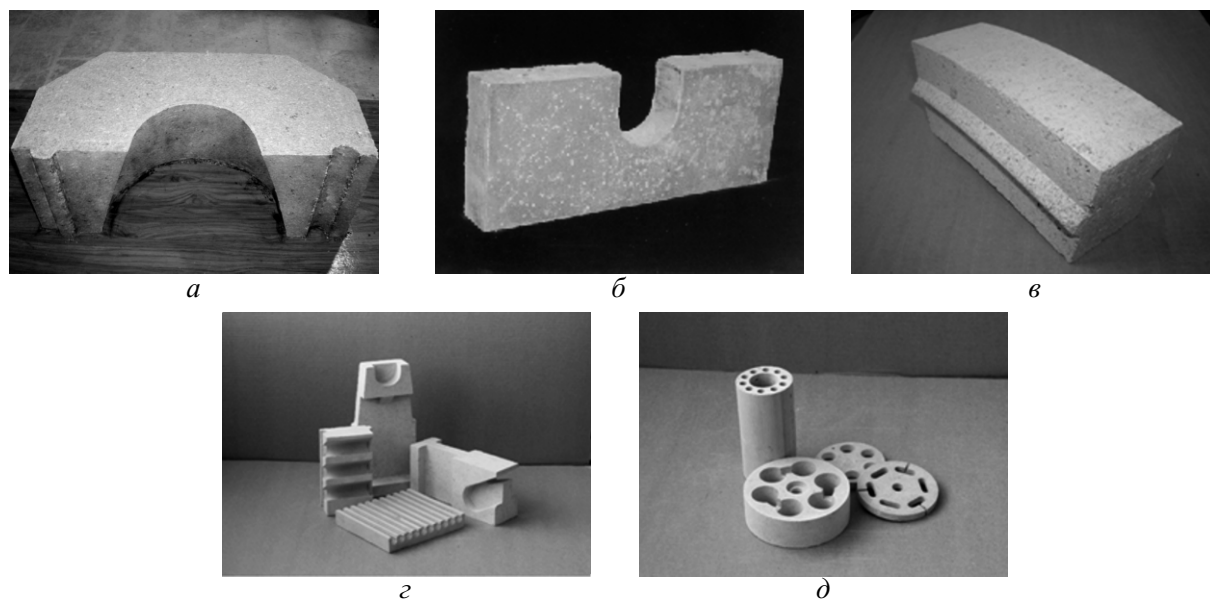


Рис.8. Изделия на основе корундового сырья и ПФС: *a* — горелочный камень для обжиговой вагонетки, *б* — плита керамическая, *в, з* — футеровочные элементы термических агрегатов, *д* — электроизоляционные изделия для обжиговых печей.

присутствуют: метафосфат алюминия (хрома)  $Al(Cr)(PO_3)_3$  (формы А) — 4,0276, 3,768, 3,15; 2,90; 1,339 Å — 1140°C; пирофосфат кремния  $Si_2PO_7$  (кубич.) — 3,325 Å — 1450°C; пирофосфат кремния  $Si_2PO_7$  — 5,646; 3,84 Å — 900°C.

### Выводы

В композициях на основе пирофиллита и наполнителей из ЭК связывание происходит за счет образования ортофосфата алюминия и пирофосфата кремния. Добавление ПФС в состав композиций с зернистыми наполнителями на ФС привело к снижению температуры их твердения (до комнатной на АХФС), повышению прочности при умеренных температурах (до 700°C), значительному снижению разупрочнения в интервале 700 – 1000°C и росту термостойкости. Повышение прочности при нагреве объясняется образованием в материале сложных полимерных форм фосфатов алюминия и кремния, причем большая часть из них остается рентгеноаморфной при нагреве до 1450°C со скоростью 0,5–1 град./мин. Выше 1200°C в материале образуется небольшое количество жидкой фазы (пирофосфат кремния), количество которой уменьшается по мере снижения содержания пирофиллита.

Из композиционных материалов на основе корундового и ПФС были изготовлены изделия строительного и технического назначения: элемент

канализированного пода и горелочный камень (рис. 8*a*) для обжиговой вагонетки, керамическая плита (рис. 8*б*), футеровочные элементы термических агрегатов (рис. 8*в*), электроизоляционные изделия для обжиговых печей (рис. 8*з*). Испытания изготовленных изделий показали их высокие эксплуатационные качества.

### Литература

1. Голышко-Вольфсон С.Л., Сычев М.М., Судакас Л.Г. Химические основы технологии применения фосфатных связующих и покрытий. Л.: Химия, 1968, 192 с.
2. Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. Уфа: РИЦ “Старая Уфа”, 2001, 176 с.
3. Будников П. П., Хорошавин Л. Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М.: Металлургия, 1971, 192 с.
4. Копейкин В. А., Климентьева В. С., Красный Б. Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. М.: Металлургия, 1986, 104 с.
5. Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976, 200 с.
6. Михашук Е.П., Карпинос Д.М., Шаяхметов У.Ш., Амиров Р.А. Кинетика структурообразования и фазовые превращения в фосфатных композициях на основе пирофиллита. Физико-химические аспекты прочности жаростойких неорганических материалов: Тезисы докл. Всесоюз. конференц. (30 сентября – 2 октября), Ч. 2, Запорожье, 1986, с. 272.

7. Карпинос Д.М., Михащук Е.П., Амиров Р.А., Шаяхметов У.Ш., Озеран А.Е. Влияние фосфатных связующих на прочность материала на основе электрокорунда и пиррофиллита. Огнеупоры, 1987, № 3, с. 5 – 8.
8. Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г. и др. Исследование пиррофиллитовых пород месторождения Куль-Юрт-Тау в качестве сырья для производства керамических материалов. Строительный вестник Российской инженерной академии. Вып. 6, М.: Изд-во Росс. инж. академии, 2005, с. 124 – 126.

*Статья поступила в редакцию 19.04.2011 г.*

**Мурзакова Алина Рашидовна** — Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы (г. Уфа), кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе научно-производственного института инновационных технологий. Специалист в области технологии керамических композиционных материалов. E-mail: [mursalina@bk.ru](mailto:mursalina@bk.ru).

**Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович** — Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы (г. Уфа), доктор технических наук, профессор, директор научно-производственного института инновационных технологий. Специалист в области технологии керамических композиционных материалов. E-mail: [rusairu@ufanet.ru](mailto:rusairu@ufanet.ru).

**Юмабаев Юнир Сагитович** — Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы (г. Уфа), аспирант. Специализируется в области керамического материаловедения. E-mail: [prit@mail.ru](mailto:prit@mail.ru).

**Шаяхметов Рустам Ульфатович** — Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы (г. Уфа), аспирант. Специализируется в области керамического материаловедения. E-mail: [prit@mail.ru](mailto:prit@mail.ru).