

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЖАРОСТОЙКОГО ПОРИЗОВАННОГО МАТЕРИАЛА

Аннотация. Получена высокотемпературная матрица для жаростойких поризованных материалов на основе алюмоборфосфатного связующего и порошка алюминия ПОС-15, отличающаяся более регулируемым структурообразованием по сравнению с подобными материалами с использованием алюминиевой пудры ПАП-1. Изучены основные показатели взаимодействия исходных компонентов и физико-химические процессы, протекающие в материале при его твердении и нагревании.

Ключевые слова: матрица, фосфатная композиция, алюмоборфосфатное связующее, алюминиевый порошок, жаростойкий материал.

Abstract. The authors obtained a high-temperature matrix for heat resisting porous materials on the basis of aluminium-bor-phosphate binder and the POS-15 aluminum powder, differing by more adjustable structurization in comparison with similar materials based on aluminum PAP-1 powder. The articles studies main indicators of interaction of initial components and the physical and chemical processes taking place in a material during its maturing and heating

Key words: matrix, phosphatic composition, aluminium-bor-phosphate binder, aluminum powder, heat resisting material.

Введение

Современное развитие экономики России выдвигает ряд научно-технических задач, решение которых предполагает радикальное снижение энергетических и тепловых потерь, материалоемкости конструкций, рациональное и эффективное использование всех видов ресурсов. Наибольший объем энергетических и тепловых потерь наблюдается в различных тепловых агрегатах металлургической, керамической, машиностроительной промышленности.

При развитии ковшевой металлургии, переводе футеровки сталеразливочных ковшей на периклазоуглеродистые, а промежуточных – на основные огнеупоры (теплопроводность которых в 2–6 раз больше ранее применявшихся, в результате чего для осуществления металлургических операций приходится перегревать расплав стали на 50–100 °С), возросла потребность в эффективных современных высокотемпературных теплоизоляционных материалах [1].

Наиболее перспективными теплоизоляционными материалами в области высоких температур являются фосфатные поризованные материалы. Одним из направлений изготовления данного вида материалов является получение высокотемпературной поризованной матрицы в режиме самораспространяющейся экзотермической реакции между фосфатными связующими и алюминиевой пудрой в смеси с огнеупорными наполнителями и заполнителями. Данная технология позволяет получать изделия различных размеров и форм [2].

Однако использование алюминиевой пудры в технологии жаростойкого поризованного материала имеет ряд недостатков, главным из которых явля-

ется ее сильное пыление в процессе перемешивания с остальными составляющими материала. Это вызывает значительные трудности в плане обеспечения требований техники безопасности и охраны труда. Также неконтролируемые потери пудры нарушают расчетный состав бетона, а гидрофобные свойства парафина, покрывающего частицы алюминиевой пудры, затрудняют процесс гомогенизации массы при смешивании пудры с ортофосфорной кислотой, что приводит к неравномерному распределению пор как по размерам, так и в объеме материала. Кроме того, значительная часть пудры (при средних линейных размерах 20...30 мкм) агрегирована в комки размером 100...500 мкм, которые достаточно устойчивы и создают поры, в несколько раз превышающие средние размеры.

Цель данных исследований состояла в изучении возможности получения фосфатной композиции (матрицы жаростойкого поризованного материала), твердеющей без термической обработки на основе алюмоборфосфатного связующего (АБФС) и порошка алюминия ПОС-15 с целью снижения скорости протекающих реакций и расширения диапазона температурного воздействия на механизм фосфатного твердения.

1. Исходные материалы и методы проведения исследований

Наибольшей технологичностью при получении фосфатных поризованных материалов обладает смесь 70 % термической ортофосфорной кислоты (ОФК) и АБФС при условии, что связующее разводят до плотности 1,5 г/см³ [3]. Кроме того, жаростойкие материалы на таком связующем обладают наибольшей термостойкостью.

В работе использовалась 70 % термическая ОФК по ГОСТ 10678–76. В качестве газообразователя использовался алюминиевый порошок марки ПОС-15, изготовленный в соответствии с ГОСТ 24211–91.

Фосфатное связующее для создания алюмоборфосфатной композиции готовили смешиванием АБФС с ОФК в соотношениях, обеспечивающих получение связующих различной активности. В качестве АБФС применялся алюмоборфосфатный концентрат производства ЗАО «ФК» (г. Буй) по ТУ 113-08-606–87 (с изм. 2-6). Основные свойства и химический состав АБФС приведен в табл. 1.

Таблица 1

Свойства и химический состав АБФС

Свойства и химический состав	АБФС
Массовая доля фосфатов в пересчете на P_2O_5 , %	36–40
Массовая доля алюминия в пересчете на Al_2O_3 , %	7,5–9,5
Массовая доля бора в пересчете на B_2O_3 , %	1,0–2,0
Масса удельная, кг/м ³ ·10 ⁻³	1,5–1,7
Вязкость, сСт	400–700

Для выбора оптимальных соотношений АБФС:ОФК, обеспечивающих получение жаростойких поризованных фосфатных композиций, твердеющих без термообработки, в работе были изучены основные показатели взаимодействия фосфатного связующего с алюминиевым порошком.

Время начала интенсивного взаимодействия связующего с алюминием и температуру реакции определяли на специальной установке (рис. 1). Опре-

деление указанных характеристик осуществлялось в следующей последовательности. Калориметрический стакан 1 наполняли теплоизоляционным материалом 3. Устанавливали мерную реакционную емкость 2, в которую наливали навеску в 50 г жидкого связующего. К навеске последовательно добавляли порошок алюминия в количестве 3, 5, 7 и 9 % от массы связующего. Смесь перемешивали мешалкой до однородного состояния в течение двух минут со скоростью 120 об/мин. Температуру смеси поддерживали при значениях +10, +20, +30 °С с точностью ± 1 . После перемешивания калориметрический стакан закрывали резиновой крышкой 4, через отверстие в которой в смесь погружали конец вольфрам-рениевой термопары 7, подключенной к регулятору измерителю 5 с выводом результатов измерений на монитор компьютера 8. Включение регулятора измерителя производили в момент введения алюминия в связующее. С целью отвода газа из стакана в крышке устанавливали трубку-газоотвод 6.

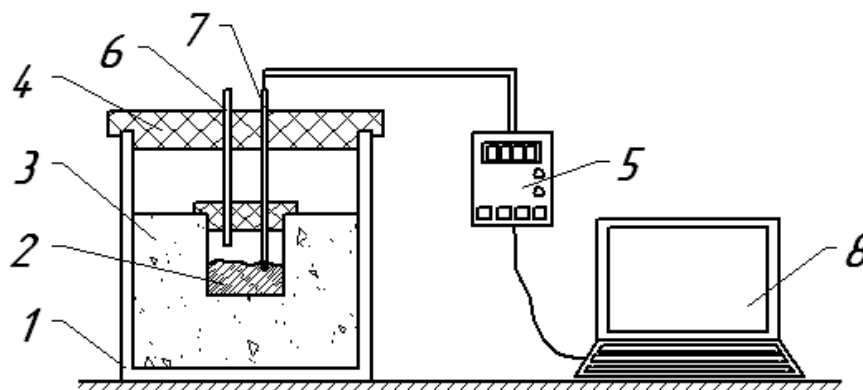


Рис. 1. Установка для исследования взаимодействия алюминиевого порошка с фосфатным связующим: 1 – калориметрический стакан; 2 – реакционная емкость; 3 – теплоизоляционный материал; 4 – крышка; 5 – измеритель регулятор; 6 – газоотвод; 7 – термопара, 8 – компьютер

Жаростойкий поризованный материал на фосфатном связующем представляет сложную многокомпонентную систему, которая в процессе изготовления и последующей эксплуатации при повышенных температурах претерпевает ряд физико-химических превращений, способных оказать значительное влияние на физико-механические и жаростойкие свойства материалов. В связи с этим необходимо было изучить поведение поризованного порошком алюминия фосфатное связующее при нагревании до высоких температур.

Фазовый состав определяли в исходном образце и в образцах, нагревавшихся до различных температур, на рентгеновском дифрактометре модели ДРОН-2 в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении с никелевым фильтром. Идентификацию фаз по имевшим место на рентгенограммах отражениям осуществляли по данным американской рентгеновской картотеки ASTM-JCPDS [4].

2. Основные показатели взаимодействия алюминиевого порошка с фосфатным связующим

Реакция взаимодействия АБФС и смеси 70 % термической ОФК с АБФС с алюминиевым порошком проходит в экзотермическом режиме

(рис. 2) с газо- и тепловыделением, в результате чего за несколько минут происходит вспучивание и затвердевание пористой массы отвердевшего вяжущего.

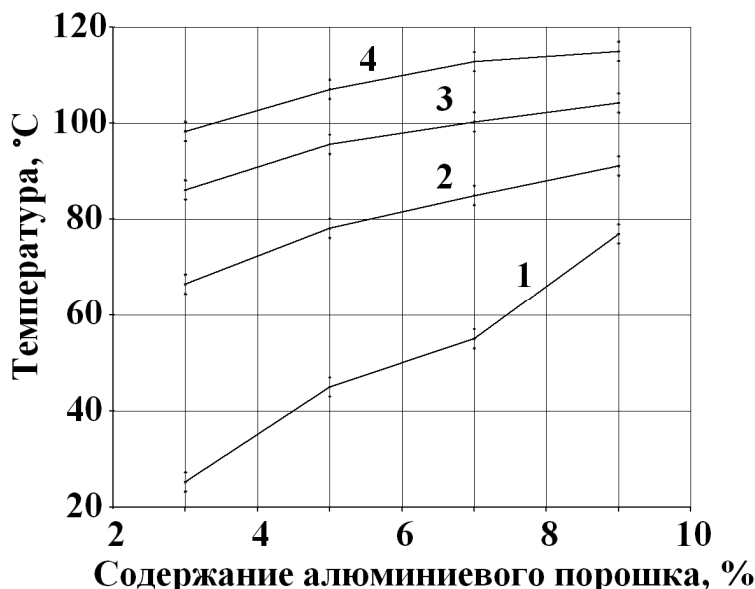


Рис. 2. Температура взаимодействия фосфатного связующего с порошком алюминия ПОС-15: 1 – 100 % АБФС; 2 – 75 % АБФС + 25 % ОФК; 3 – 50 % АБФС + 50 % ОФК; 4 – 25 % АБФС + 75 % ОФК

В процессе исследований было установлено, что при введении 3 % алюминиевого порошка в АБФС, температура смеси с 20 °С увеличивается до 25 °С. Увеличение содержания алюминия или добавление в связующее ОФК позволяет повысить температуру разогрева смеси. Количество вводимого алюминия является очень важной характеристикой вяжущего, при его недостаточном содержании смесь будет жидкой и твердения не произойдет, а избыточное содержание приведет к комкованию смеси и повышенной пористости отвердевшего вяжущего.

В результате проведенных исследований были получены композиции с температурой взаимодействия до 115 °С, что позволило сделать вывод о возможности применения алюминиевого порошка ПОС-15 в сочетании с АБФС для получения жаростойкого материала. При температуре саморазогрева смеси выше 100 °С происходит дегидратация и уплотнение композиции с последующим твердением, структурообразованием и набором прочности готового материала [5]. Установлено, что наиболее технологичным соотношением АБФС : ОФК, обеспечивающим получение самотвердеющих фосфатных композиций, является соотношение 25:75 (кривая 4 на рис. 2).

При разработке технологии жаростойких материалов существенное влияние на протекание экзотермической реакции формирования матрицы оказывает температура окружающей среды. На рис. 3 показано влияние начальной температуры исходных компонентов на максимальную температуру и время интенсивного взаимодействия порошка алюминия и фосфатного связующего (АБФС:ОФК = 25:75).

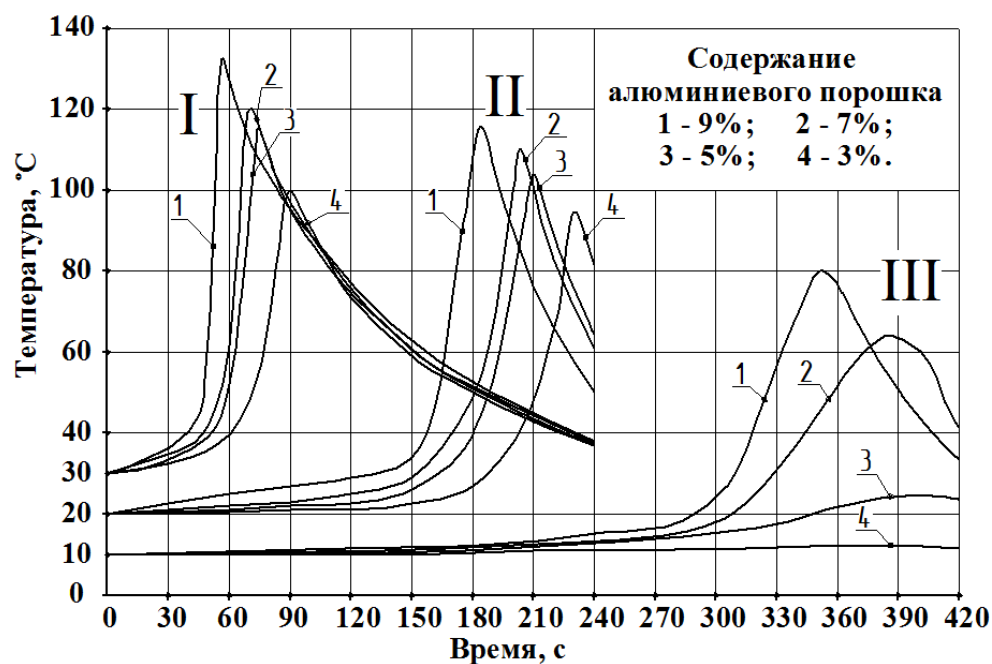


Рис. 3. Зависимость температуры и времени взаимодействия фосфатного связующего с порошком алюминия ПОС-15 от начальной температуры исходных компонентов: I – при 30 °C; II – при 20 °C; III – при 10 °C

Установлено, что изменяя температуру исходных компонентов смеси возможно регулировать процесс получения высокотемпературной фосфатной композиции и, как следствие, управлять структурообразованием жаростойких поризованных материалов [6].

3. Физико-химические процессы, протекающие в поризованных алюмоборфосфатных композициях при твердении и нагревании

Отверждение АБФС осуществлялось без внешнего нагрева путем введения в него 9 % порошка алюминия марки ПОС-15. В результате экзотермической реакции между связующим и дисперсным алюминием за счет выделяемых теплоты и водорода происходило быстрое твердение с одновременной поризацией готового продукта. Полученную твердую алюмоборфосфатную композицию впоследствии растирали в агатовой ступке и исследовали методом структурного и рентгенотермического анализов.

Рентгенограммы исходного и нагревавшихся до различных температур образцов отвержденного АБФС приведены на рис. 4. Рентгенограмма исходного продукта соответствует аморфному состоянию композиции АБФС-порошок алюминия ПОС-15, отражения на рентгенограмме принадлежат только непрореагировавшему металлическому алюминию. Можно предположить, что на первом этапе в интервале температур 20–130 °C происходит дегидратация как свободной воды, внесенной в связующее с ортофосфорной кислотой, так и воды, связанной с трехзамещенным ортофосфатом алюминия. При нагреве образца до 125 °C на рентгенограмме появляются отражения $AlPO_4$ кристаллитового типа. При последующем нагреве образцов до 160 и 220 °C на рентгенограммах происходит усиление отражений $AlPO_4$. На основа-

нии литературных данных [7] можно предположить, что в интервалах 130–160 и 160–220 °С происходит дегидратация $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием однозамещенного ортофосфата алюминия по следующей реакции:

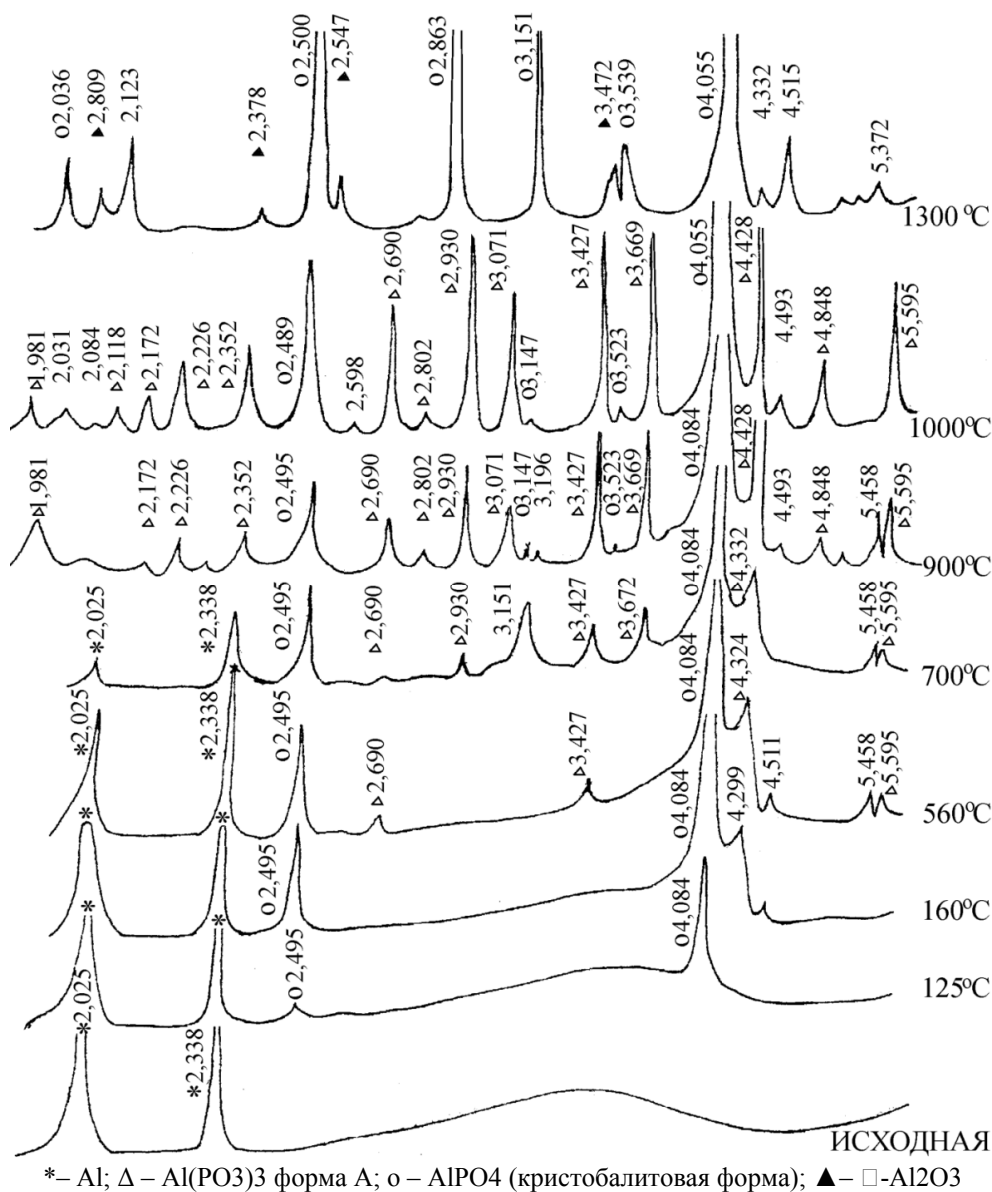
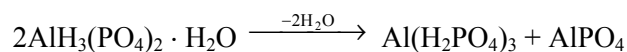


Рис. 4. Рентгенограмма АБФС, отвержденного порошком алюминия

При нагреве свыше 270 °С происходит дегидратация однозамещенного ортофосфата алюминия с образованием триполифосфата алюминия, а затем тетраметафосфата, которая заканчивается при 500 °С. Так как продукты этих превращений аморфны, можно предположить, что этапы при температурах 160–220 и 220–500 °С обусловлены следующими реакциями:



Действительно, на рентгенограмме образца, нагревавшегося до 560 °С, появляются отражения метафосфата алюминия $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Максимум кристаллизации тетраметафосфата алюминия приходится на 900–1000 °С, что хорошо видно на рентгенограмме соответствующих образцов.

В интервале температур 560–700 °С происходит образование фосфида алюминия AlP , которому на рентгенограмме принадлежат отражения 3,151 и 1,924 Å (последнее на рис. 4 не показано). После нагревания образца до 700 °С на его рентгенограмме резко уменьшились отражения металлического алюминия. Поскольку фосфид алюминия не является стойким к нагреванию продуктом рентгенограмма образца, нагревавшегося до 900 °С, уже не обнаруживает его присутствия. Одновременно происходит и окисление оставшегося свободным металлического алюминия, на рентгенограмме образца, нагревавшегося до 1000 °С, присутствуют отражения образовавшегося корунда – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Нагревание образца до 1300 °С приводит к образованию стабильных при высоких температурах фаз – AlPO_4 кристобалитового типа и небольшого количества $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Заключение

Данные исследования показали, что при использовании алюминиевого порошка возможно получать высокотемпературные алюмоборфосфатные поризованные композиции, не требующие термической обработки с целью изготовления на их основе жаростойких поризованных материалов с повышенными физико-механическими и жаростойкими свойствами.

Список литературы

1. **Суворов, С. А.** Современные проблемы производства огнеупорных материалов для металлургической промышленности / С. А. Суворов // Новые огнеупоры. – 2002. – № 3. – С. 38–45.
2. **Пак, Ч. Г.** Разработка и исследование жаростойкого алюмохромфосфатного газобетона : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Пак Ч. Г. – М., 1987. – 23 с.
3. **Магилат, В. А.** Жаростойкий газобетон на основе алюмоборфосфатного связующего и высокоглиноземистых отходов нефтехимии : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Магилат В. А. – Уфа, 2002. – 20 с.
4. Powder Diffraction File. Data cards. Inorganic section. Sets 1-34. JCPDS. Swarthmore, USA, 1948–1984.
5. **Абызов, В. А.** Ячеистые жаростойкие бетоны на фосфатном вяжущем и заполнителях из кремнеграфитовых и алюмохромсодержащих промышленных отходов / В. А. Абызов, Ч. Г. Пак, В. М. Батрашов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011 – № 11/12. – С. 27–29.
6. **Пак, Ч. Г.** Жаростойкие фосфатные ячеистые материалы переменной плотности / Ч. Г. Пак, В. А. Абызов, В. М. Батрашов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. «Строительство и архитектура». 2010. – Вып. 10, № 15 (191). – С. 4–5.
7. **Филатова, Н. В.** Физикохимия композиционных материалов на основе модифицированного корунда и алюмоборфосфатного связующего : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Филатова Н. В. – Иваново, 2004. – 16 с.

Батрашов Виктор Михайлович

аспирант, Пензенский
государственный университет

E-mail: metal@pnzgu.ru

Batrashov Viktor Mikhaylovich

Postgraduate student,
Penza State University

Пак Чир Ген

кандидат технических наук, доцент,
кафедра сварочного, литейного
производства и материаловедения,
Пензенский государственный
университет

E-mail: metal@pnzgu.ru

Pak Chir Gen

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of welding,
foundry production and materials science,
Penza State University

УДК 620.22; 666.3-135

Батрашов, В. М.

Разработка и исследование высокотемпературной матрицы для жаростойкого поризованного материала / В. М. Батрашов, Ч. Г. Пак // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2012. – № 4 (24). – С. 112–119.