

УДК 666.762.2

ТЕРМОСТОЙКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЯ

С.А. Антипина, В.И. Верещагин

Томский политехнический университет
E-mail: anti40@yandex.ru

Предложен новый термостойкий материал на основе известково-кремнеземистого вяжущего и волластонита для футеровки желобов, изложниц, ковшей для приема жидкого алюминия. Приведены результаты исследований структуры и свойств термостойкой волластонитовой с повышенной термо- и химической стойкостью, обусловленной составом и свойствами силикатной связки и заполнителя, характеризующихся близкими значениями термических коэффициентов линейного расширения. Показано, что разработанный термостойкий материал в несколько раз превосходит по числу теплосмен при испытании на термостойкость асботермосиликаты на основе антофиллитового асбеста.

Ключевые слова:

Термостойкий материал, природный волластонит, термообработка, гидросиликаты кальция.

В алюминиевой промышленности для литейной оснастки широко используют асботермосиликатные изделия на основе известково-кремнеземистого вяжущего и антофиллит-асбестового заполнителя, которые изготавливают в промышленности по двустадийной технологии – тепловлажностной обработке и сушке изделий [1]. Основным недостатком таких материалов является их несоответствие комплексу современных требований по термо- и химической стойкости к действию алюминиевого расплава. Это обусловлено особенностями их фазового состава и соответственно свойствами, в частности, термодеструкцией антофиллит-асбеста и различиями в значениях термического коэффициента линейного расширения соединений связующего компонента и заполнителя асботермосиликата, что вызывает деформационные напряжения в изделиях. При эксплуатации асботермосиликатных материалов и изделий в контакте с расплавленным алюминием происходит их смачивание и пропитка расплавом, химическое взаимодействие компонентов асботермосиликатных изделий с алюминиевым расплавом и последующим разрушение.

Решение проблемы по замене антофиллитасбестового заполнителя на природный волластонит в составе силикатных масс на основе известково-кремнеземистых вяжущих предполагает улучшение эксплуатационных свойств футеровочных материалов и изделий для литья алюминия благодаря метасиликатному составу и цепочечной структуре минерала волластонита, подобным важнейшим низкоосновным гидросиликатам кальция; игольчатому габитусу кристаллов и выраженной удлиненной форме частиц волластонитовой породы при любой степени измельчения, способствующих формированию прочностных структур изделий за счет армирующего эффекта; и свойств волластонитового минерала, характеризующегося высокой термо- и химической стойкостью, выражающейся в несмачиваемости волластонитосодержащих изделий алюминиевым расплавом.

Целью работы является разработка составов термостойких материалов на основе композиций

волластонита с использованием известково-кремнеземистых вяжущих.

В работе использовали воздушную известь (Копыловский завод силикатного кирпича, Томский район), кварцевый песок (Кудровское месторождение, г. Томск), диатомит (Инзенское месторождение, г. Инза), микрокремнезем (Новокузнецкий завод ферросплавов, г. Новокузнецк), волластонит (Синюхинское месторождение, Респ. Горный Алтай). Исследование физико-механических свойств исследуемых сырьевых материалов (табл. 1), полуфабрикатов и силикатных изделий проводилось по стандартным или специальным (для конкретного этапа технологии) методикам [2]. Рентгенофазовый анализ исходных сырьевых материалов, полуфабрикатов и конечных продуктов с целью идентификации кристаллических фаз проводился на дифрактометре ДРОН-3М, где используется рентгеновская трубка БСВ-24 с CuK_α -излучением ($2\theta=10...90^\circ$), чувствительность 1000, 2000, скорость вращения гониометра составляла 4 град/мин, напряжение анод-катод 30...40 кВ, анодный ток 15...25 мА. Определение микроструктурных характеристик исследуемых объектов производилось с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором фирмы «LINK». Микроскоп позволяет получить объемное изображение с увеличением 40000, что дает возможность различить фрагменты размером 10 нм.

Таблица 1. Характеристика физико-механических свойств сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³		Пористость слоя материала, %		Удельная поверхность, см ² /г	Естест. влажн., %
		Рыхл. сост.	Уплотн. сост.	Рыхл. сост.	Уплотн. сост.		
Волластонит полидисперсный	2930	800	1150	73	61	3400	до 0,7
Кварцевый песок	2650	1520	1650	42	38	2700	3,6
Диатомит	2300	628	896	72,7	61,0	3750	15
Микрокремнезем	2180	150	300	82	79	25000...30000	2...3

Кремнеземистый компонент выбирали с учетом его активности по отношению к насыщенному известковому раствору в условиях, моделирующих гидротермальное взаимодействие извести и кремнезема. Результаты исследований показывают стабильно высокую гидравлическую активность диатомита, что обусловлено его высокой естественной пористостью и адсорбционной способностью развитой аморфизированной поверхности и микрокремнезема, который представлен агрегатами частиц размерами 0,1...0,4 мкм, которые в 150...500 раз меньше частиц вяжущего вещества. Этим обосновывается возможность и целесообразность использования диатомита и микрокремнезема как реакционноактивных кремнеземистых компонентов вяжущего. В работе изучались известково-кремнеземистые вяжущие: известково-диатомитовое, известково-микрокремнеземистое и известково-песчаное (для постановки сравнительного эксперимента), компонентный состав которых рассчитывался по заданным соотношениям CaO к SiO₂, равным 1,2; 0,9 и 0,7. Образцы на основе известково-кремнеземистых вяжущих формовали методом литья и подвергались тепловлажностной обработке при повышенных значениях температуры 174 °С и давления 0,8 МПа, что реализуется в промышленных автоклавах при длительном воздействии 6...8 ч насыщенного водяного пара на силикатную систему.

Отличительной особенностью гидротермального фазообразования в известково-кремнеземистых вяжущих на основе кварцевого песка при любом соотношении CaO к SiO₂ является синтез высокоосновных гидросиликатов кальция. При использовании микрокремнезема в вяжущем активизируется дополнительно синтез низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, а в вяжущем с использованием диатомита осуществляется преимущественно синтез низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(I) и тоберморит, что при последующей термообработке до температуры 800 °С приводит к образованию волластонита [3].

Известно, что физико-химические процессы гидротермального синтеза соединений протекают

неодинаково в различных по плотности известково-кремнеземистых изделиях. Образцы-изделия на основе композиций известково-диатомитового вяжущего с волластонитовым наполнителем формовались прессованием и литьем поризованных (до заданных значений кажущейся плотности сырьевых изделий) воздуховлечением или газовспучиванием силикатных масс.

За основу изготовления термостойких волластонитовых материалов принята двухстадийная технология, обеспечивающая на первой стадии (тепловлажностная обработка – запаривание) формирование определенных показателей фазового состава, структуры и свойств силикатного камня гидротермальным синтезом прочных и стойких низкоосновных гидросиликатов кальция, и на второй стадии (термическая обработка – медленный нагрев со скоростью 5 град/мин и выдержкой при температуре 800 °С в течение 1 ч) – образование вторичного волластонита в цементирующей силикатной связке, что приводит к увеличению термостойкости изделий за счет близости значений термических коэффициентов линейного расширения связки метасиликатного состава и волластонитового наполнителя ($\alpha=6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

При 6-ти часовой изотермической выдержке продукты гидротермального синтеза представлены гелеобразными массами или слабозакристаллизованными формами новообразований; увеличение изотермической выдержки до 8 ч, рис. 1, способствует формированию более закристаллизованных гидратных соединений. Такие образцы характеризуются более равномерной мелкой пористостью; размеры пор не превышают 3 мкм.

Термическая обработка запаренных образцов приводит к интенсивному образованию кристаллических фаз (рис. 2), преимущественно представленных игольчатыми кристаллами правильной идиоморфной призматической формы. Кроме того, присутствуют и более крупные (до 10 мкм) идиоморфные кристаллы удлиненной призматической и игольчатой формы, образующие агрегаты «шестоватого» строения с прорастанием в поровое пространство образца.

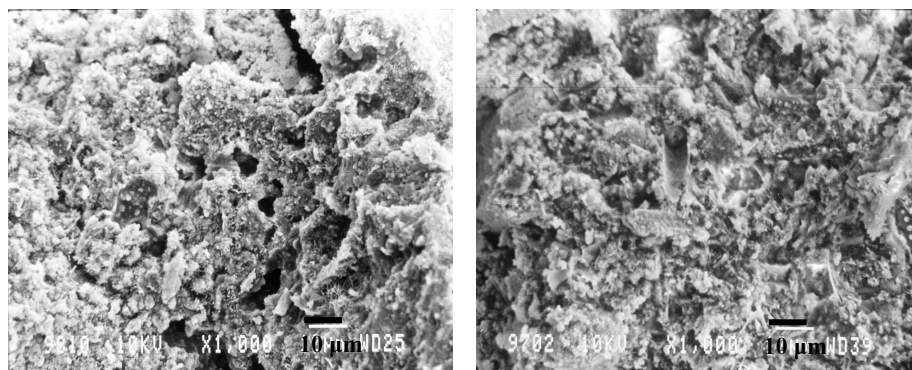


Рис. 1. Микрофотографии готовых изделий после 8 ч изотермической выдержки при температуре 174 °С и давлении 0,8 МПа

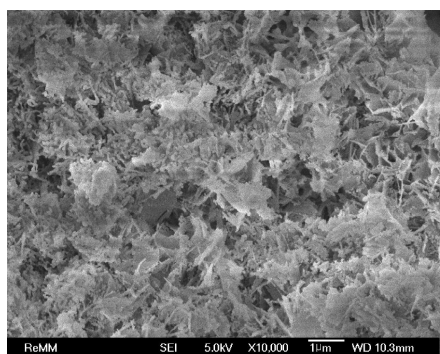


Рис. 2. Микрофотографии готовых изделий после тепловлажностной обработки с последующей термообработкой при 800 °С с выдержкой 1 ч

Рентгенограмма образца на основе известково-диатомитового вяжущего и волластонита после тепловлажностной и термической обработки, рис. 3, показывает, что в материале присутствует волластонитовая фаза, рефлексы соответствуют межплоскостным расстояниям 0,352; 0,331 нм, и продукты обезвоживания гидросиликатов кальция. В процессе тепловлажностной обработки образуются высокоосновные гидросиликаты кальция, основность которых в процессе термообработки снижается, и появляются волластонитоподобные продукты дегидратации гидросиликатов кальция (CSH(I), ксонотлит и тоберморит), рис. 3. Исходных компонентов Ca(OH)₂ и SiO₂ в силикатном образце после тепловлажностной и последующей термической обработки не обнаружено, что свидетельствует о полноте протекания химической реакции между известью и кремнеземом при тепловлажностной обработке.

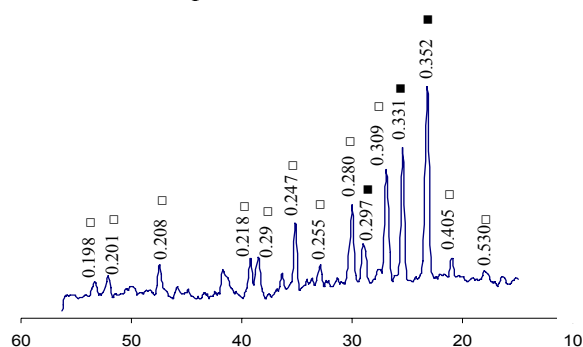


Рис. 3. Рентгенограмма образца термостойкого материала на основе известково-диатомитового вяжущего с волластонитом после тепловлажностной обработки при температуре 174 °С, давлении 0,8 МПа и 8 ч выдержки и термической обработки при 800 °С с выдержкой 1 ч.: ■ – волластонит (заполнитель), □ – вторичный волластонит (продукты обезвоживания: CSH(I), ксонотлит, тоберморит)

Высокая термостойкость разработанного силикатного материала на основе композиции волластонита с известково-диатомитовым вяжущим обусловлена низкой смачиваемостью волластонитсодержащих материалов алюминиевым расплавом и отсутствием напряжений на границе (волластонит-

товая) связка-заполнитель (волластонит). Краевой угол смачивания образцов с различным содержанием волластонитового заполнителя (35...60 %) в составе силикатной массы изменяется от 100 до 150°. Компенсация напряжений происходит благодаря игольчатой микропористой структуре волластонита, которая препятствует образованию и распространению микротрещин, низкому значению термического коэффициента линейного расширения волластонита ($6,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), что и способствует повышению термостойкости изделий.

Термостойкость материалов на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим превышает 36 теплосмен в режиме резкой нагрев при температуре 800 °С с выдержкой 5 мин и резким охлаждением на воздухе при температуре 25 °С в течении 5 мин без разрушения образцов.

Технические свойства готовых изделий, определенные по стандартным методикам [2], приведены в табл. 2.

Таблица 2. Технические свойства изделий на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим

Свойства	Изделия на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим			Асботермосиликатные изделия
	Плотные, прессованные	Поризованные, воздухововлечение	Легкие, газо-(пено)вспучивание	
Объемная плотность образцов после тепловлажностной обработки, кг/м ³	1380...1750	950...1300	850...1000	–
Предел прочности при сжатии образцов после тепловлажностной обработки, МПа	13,0...24,0	8,0...18,4	5,3...9,5	–
Водопоглощение, %	19,3...29,9	28,2...38,8	37,2...44,2	68,7...93,8
Открытая пористость, %	29,9...30,0	28,2...33,2	31,6...26,5	55,0...75,0
Объемная плотность образцов после термообработки, кг/м ³	1000...1500	850...950	600...850	700...800 после высушивания
Предел прочности при сжатии образцов после термообработки, МПа	20,0...30,0	14,2...22,3	8,0...12,0	10,0...15,0
Число теплосмен при испытании на термостойкость	15 до потери массы 2 %	18 с потерями прочности при сжатии до 10...17 МПа	20 до потери массы 2 %	6–7 до разрушения образцов

Выводы

1. Исследованы известково-кремнеземистые вяжущие и изделия на его основе, используемые в качестве термостойкого материала при литье алюминия.
2. Установлено, что использование диатомита в качестве кремнеземистого компонента обеспе-

- чивает дополнительный синтез низкоосновных гидросиликатов кальция.
- Разработаны и оптимизированы составы на основе известково-диатомитового вяжущего и волластонита.
 - Исследовано влияние режима тепловлажностной обработки на свойства и структуру силикатных масс.
 - Сделан вывод о том, что использование волластонита в качестве заполнителя силикатных масс улучшает его прочность и термостойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Калугин В.Г., Костырев Ю.П., Куксин И.Г. Конструкционно-теплоизоляционные материалы и изделия на основе волластонита для алюминиевой промышленности // Новые огнеупоры. – 2004. – № 9. – С. 8–9.
- Антипина С.А. Составы и технология термостойких материалов на основе композиций волластонита и известково-кремнеземистых вяжущих: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2005. – 178 с.
- Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 334 с.

Поступила 04.03.2009 г.

УДК 691.3

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Н.А. Митина, В.И. Верещагин

Томский политехнический университет
E-mail: mitinana@yandex.ru

Показана возможность получения строительных материалов с высокими прочностными показателями на основе высококремнеземистого сырья Сибирского региона, что достигается с помощью тонкого помола кремнеземистого сырья и применением химических активаторов. Изделия, приготовленные из исследуемых композиций, имеют максимальную марку по прочности М300. Изделия с заполнителем, в качестве которого используется немолотый природный кварцевый песок в соотношении вяжущее:заполнитель=50:50, имеют марку М100-150.

Ключевые слова:

Безобжиговые строительные материалы, высококремнеземистое сырье, кварцевый песок, щелочной компонент, активация, высококонцентрированные керамические вяжущие системы.

Одной из важнейших проблем при производстве строительных материалов является снижение энергозатрат и материалоемкости производства изделий и конструкций. Особое внимание уделяется получению материалов для строительства на основе местного сырья. Одним из таких сырьевых материалов является кварцевый песок.

Песок традиционно применяется как основной сырьевой компонент при производстве силикатных материалов – это силикатный кирпич, камень, газосиликатные теплоизоляционные и конструкционные изделия. Получение прочного материала – силикатного камня основано на автоклавной тепловой обработке сформованных изделий при температуре 175...200 °С и давлении до 8 атм.

Известна технология получения материалов и изделий из кварцосодержащего сырья на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий. Одним из основоположников данного направления является Ю.Е. Пивинский [1]. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии – это минеральные водные суспензии, получаемые преимущественно мокрым измельчением природных или техногенных материалов в условиях высокой концентрации твердой фазы, повышенной температуры и предельного разжижения. Эти условия способствуют получению диспергированием в системе определенного количества частиц коллоидной фракции, а также обеспечивают активацию частиц основной твердой фазы [1].

При получении высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий из высококремнеземистого природного сырья, активация кремнеземистой массы и получение вяжущего компонента связано с растворением SiO₂ с поверхности и образованием кремнегеля, который составляет коллоидную основу высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии. Твердение активированных кремнеземистых масс подобных суспензий обусловлено способностью кремнийсодержащих связок к полимеризации. В свою очередь полимеризация связана с образованием силоксановых связей: ≡Si-O-Si≡ и последующим удалением воды.

В свою очередь полимеризация связана с образованием силоксановых связей: ≡Si-O-Si≡ и последующим удалением воды.