

УДК 666.7

СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

© Канд. техн. наук *Е.М. Дятлова*, канд. техн. наук *О.А. Сергиевич*, *М.А. Руба*

*Белорусский государственный технологический университет (БГТУ),
г. Минск, Республика Беларусь*

В статье разработаны составы и представлены результаты комплексного исследования керамических материалов технического назначения на основе системы CaO—SiO_2 в области кристаллизации волластонита. Синтезированы экспериментальные образцы керамических материалов на основе природного волластонита Босагинского месторождения, а также волластонита, полученного путем направленного синтеза из смесей различных исходных сырьевых материалов. Установлены зависимости физико-химических свойств опытных образцов, фазового состава и структуры синтезированных материалов от содержания исходных сырьевых компонентов в смеси и температуры обжига. Последующая оптимизация полученных результатов исследований позволила рекомендовать разработанные керамические материалы, теплофизические и физико-механические свойства которых соответствуют импортируемым изделиям, в качестве термостойкого огнеприпаса для кокильного литья алюминиевых сплавов отечественных машиностроительных предприятий республики.

Ключевые слова: литейное производство, волластонит, керамические материалы, фазовый состав, структура, спекание, температурный коэффициент линейного расширения, теплопроводность.

The article developed the compositions and presented the results of a comprehensive study of ceramic materials for technical purposes based on the CaO—SiO_2 system in the field of wollastonite crystallization. Experimental samples of ceramic materials were synthesized based on natural wollastonite of the Bosaginsky deposit, as well as wollastonite obtained by directional synthesis from mixtures of various raw materials. The dependencies of the physicochemical properties of the test samples, the phase composition and structure of the synthesized materials on the content of the initial raw materials in the mixture and the calcination temperature are established. The subsequent optimization of the obtained research results allowed to recommend the developed ceramic materials, whose thermophysical and physicomachanical properties correspond to the imported products, as heat-resistant fireproof equipment for the chill casting of aluminum alloys of the domestic machine-building enterprises of the republic.

Keywords: foundry, wollastonite, ceramic materials, phase composition, structure, sintering, temperature coefficient of linear expansion, thermal conductivity.



Дятлова Е.М.

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь существует ряд предприятий (ОАО Минский завод автоматических линий им. П.М. Машерова; ОАО «Белшина»; ОАО «Минский моторный завод» и др.), в производстве которых применяется литье металла в кокиль с использованием в качестве литейной чаши и прибыльной части керамического огнеупорного материала. Огнеупорные припасы в основном за-

купают по импорту (Россия, Италия) и имеют высокую стоимость. Поэтому разработка и организация производства аналогичных огнеупорных материалов собственного производства является актуальной задачей.

Изготовление изделий методом литья включает заливку расплавленного металла в форму, затвердевание и извлечение отливки из формы. Металл в прибыльной части должен поддерживаться в

жидком состоянии более длительное время, чем в отливке. При использовании металлических кокилей из-за высокого коэффициента теплопроводности прибыльная часть может составлять до 40–50 % массы отливки. Для более длительного сохранения расплава в жидком состоянии в прибыльной части отливки предлагается использование экзотермических и теплоизоляционных материалов с низким коэффициентом теплопроводности.

Кокиль представляет собой форму многоразового использования (до 10 000 заливок) и идеально подходит для организации серийного и крупносерийного производства. Основные операции и процессы при литье: очистка кокиля от старой облицовки, прогрев его до 200–300 °С, покрытие рабочей поверхности новым слоем облицовки, установка стержней, закрывание частей кокиля, заливка металла, охлаждение и удаление готовой отливки. Общие требования к отливкам, получаемых в кокилях — это обтекаемая конфигурация без острых углов, резких переходов от одной поверхности к другой, без высоких ребер и выступов, глубоких отверстий и карманов [1].

Выбор соответствующего огнеупорного материала определяет такие свойства, как термостойкость, тепловое расширение при нагреве и химическую инертность по отношению к заливаемому металлу. В качестве огнеупорных материалов для изготовления керамических форм используют оксиды, силикаты, силициды, карбиды, бориды, нитриды и интерметаллические соединения [2]. Количество материала формы должно быть достаточным для потребностей литья по выплавляемым моделям, он должен иметь требуемый фракционный состав, и стоимость его должна быть приемлемой для производства. Поэтому из всего многообразия материалов в промышленном производстве применяют лишь ограниченную группу огнеупоров.

Наиболее перспективными керамическими огнеупорными материалами для литья алюминия и его сплавов являются огнеприпасы на основе силикатов, а именно силиката кальция — волластонита, который имеет ряд преимуществ: химически инертен к расплаву алюминия и его сплавов, имеет малую плотность, высокую пористость, низкий коэффициент теплопроводности — не более 0,3–0,5 Вт/(м·К), количество

отливок — более 1000, высокую термостойкость и шлакоустойчивость [3]. Особенностью волластонита является его инертность к химическому взаимодействию с расплавом алюминия. Это позволяет использовать его в металлургии алюминия и его сплавов. Чрезвычайно важной проблемой является утилизация отходов керамических материалов на основе волластонита. Эта проблема важна с технической и экономической точек зрения, а также в аспекте охраны окружающей среды. Большие объемы бракованных и отслуживших свой срок огнеупоров пополняют многочисленные свалки, в то время как они являются ценным сырьем и могут быть использованы для повторной переработки.

Диаграмма системы CaO—SiO₂ построена в основном по данным Г. Ранкина и Ф. Райта, но с некоторыми уточнениями и дополнениями относительно соединения 3CaO·SiO₂ и области ликвации, имеет исключительное значение для техники, в частности для технологии цементов, шлаков черной металлургии, некоторых видов керамики [4]. Метасиликат кальция CaO·SiO₂ плавится конгруэнтно при температуре 1544 °С. Существует в виде трех модификаций — волластонита (низкотемпературная форма), параволластонита (метастабильная модификация) и псевдоволластонита (высокотемпературная форма). При температуре 1125 °С волластонит обратимо превращается в псевдоволластонит. Трехкальциевый дисиликат 3CaO·2SiO₂ плавится инконгруэнтно при 1464 °С, разлагаясь на двухкальциевый силикат и жидкость. Это соединение известно в виде двух модификаций: рэнкинита и килчознита, которые найдены в природе. Двухкальциевый силикат 2CaO·SiO₂ плавится конгруэнтно при 2130 °С. Обладает сложным полиморфизмом. Двухкальциевый силикат 2CaO·SiO₂ имеет ограниченную область устойчивости. Это соединение возникает в результате реакции в твердом состоянии между CaO и 2CaO·SiO₂ при температуре 1250 °С и плавится инконгруэнтно при 2070 °С, разлагаясь на CaO и жидкость. Чистому 3CaO·SiO₂ в метастабильном состоянии присущи обратимые полиморфные превращения. При — 700 °С триклинная I-форма Ca₃SiO₅ переходит в триклинную II-форму, которая затем при 920 °С превращается в моноклинную, а последняя при 970 °С — в тригональную. Возможен и более сложный полиморфизм.

Практическое значение силикатов кальция очень велико. Двухкальциевый силикат в виде α - и β -форм и трехкальциевый силикат — важнейшие минералогические составляющие портландцементного клинкера. Волластонит уникален среди промышленных минералов благодаря сочетанию белого цвета, игольчатой формы кристаллов и щелочному рН. Игольчатая форма кристаллов и фактор их анизотропии определяют главное направление использования волластонита в качестве микроармирующего наполнителя. Структура волластонита характеризуется повторяющимися, переплетенными тройными четырехгранниками кварца. Цепочки, формируемые этими кварцевыми четырехгранниками, соединены по сторонам через кальций, образуя восьмигранники. Высокая плотность кварцевых цепочек обеспечивает твердость этого минерала (4,5—5 по Моосу). В природе небольшое количество кальция может замещаться железом, магнием, марганцем, алюминием, калием и натрием. Согласно сведениям, приведенным на диаграмме CaO—SiO_2 , синтез волластонитовой керамики следует проводить при содержании SiO_2 в сырьевой смеси около 53 %, CaO ~ 47 %, температура спекания должна быть более 1125 °С. Кроме того, волластонит образуется как продукт кристаллизации некоторых стекол и кислых шлаков.

Техническую волластонитовую керамику изготавливают из природного волластонита с минимальным содержанием примесей и добавками небольшого количества глин. Температура обжига — 1200—1300 °С. Волластонитовая керамика обладает высокими электрофизическими и механическими свойствами. На мировом рынке стоимость 1 т руды волластонита составляет 60—85 долл. США. После обогащения стоимость 1 т волластонитового концентрата возрастает до 250—500 долл. США. Наиболее известные месторождения — Синюхинское и Майское. Природные запасы волластонита весьма велики. Для получения изделий технической керамики используют главным образом природное сырье высокой чистоты [5].

Высокая активность к спеканию тонкодисперсной фракции волластонита дает возможность повысить механическую прочность керамики при минимальном содержании спекающей добавки, не снижая термостойкости, а в некоторых случаях вообще отказаться от при-

менения спекающих добавок. Исследование микроструктуры образцов керамики показало, что в ее составе много удлиненных кристаллов волластонита с распределенной по границам зерен стеклофазой. В случае, когда керамика получена из мелкокристаллического волластонита (содержание фракции менее 10 мкм около 40 %), наблюдается частичное растворение кристаллов в стеклофазе, а когда эта фракция отсутствует, взаимодействия кристаллов с жидкой фазой не наблюдается. В результате, прочность керамики различается в три раза и составляет 15 МПа и 5 МПа соответственно [6].

Уменьшение усадки опытных образцов алюмосиликатной керамики с добавками волластонита связано с присутствием в них фаз муллита, кварца и анортита [7]. Оно обусловлено двумя факторами: наличием не полностью растворившихся игольчатых кристаллов волластонита, плотная упаковка которых затруднительна, и частичным образованием вместо муллита анортита, имеющего более высокий удельный объем, чем муллит. Состав с 20 % волластонита имеет усадку 15 %, что превышает значение усадки для исходной массы. Это связано с образованием больших объемов жидкой фазы в результате реакции образования эвтектики $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2\text{—CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и более плотным спеканием образцов. Исследование прочностных характеристик составов с добавками волластонита показало, что введение 5 % волластонита не влияет на значение предела прочности при изгибе (54 МПа). Повышение количества волластонита до 10 % увеличивает прочность при изгибе до 67 МПа. Дальнейшее увеличение волластонита (15—20 %) незначительно снижает прочность (50—53 МПа). Повышение прочности связано с эффектом армирования кристаллами волластонита, которые вытягиваются при экструзии вдоль оси образца. Определение термостойкости шамотной массы с добавками волластонита проводилось по стандартной методике. За значение термостойкости принималась разность температур, при которой прочность при изгибе составляла 2/3 от начального значения. Исследования показали, что состав с 10 % волластонита имеет наибольшую термостойкость (400 °С); дальнейшее повышение количества волластонита (15—20 %) на термостойкость алюмосиликатной керамики не влияет.

Добавки волластонита снижают огнеупорность магнийалюмосиликатной керамики. Массы с оптимальным содержанием волластонита 5–10 % имеют огнеупорность 1200 °С, что вполне приемлемо для широкой номенклатуры изделий к электронагревательным приборам, рабочая температура которых не превышает 800 °С. Добавки 10 % волластонита в шамотную массу позволяют повысить прочность на изгиб керамики на 10 МПа, а термостойкость — с 350 °С до 400 °С. Модифицирование шамотной массы добавками волластонита повышает ее прочность и термостойкость за счет формирования иерархических (фрактальных) структур. Данную массу можно рекомендовать для получения изделий, работающих в условиях резких перепадов температур (трубки сушилок, клемные колодки и т.д.) [8].

На основании анализа литературных данных целью данной работы является синтез и исследование технической керамики на основе волластонита для литья алюминиевых сплавов, что позволит в некоторой степени решить проблему импортозамещения на предприятиях машиностроительной отрасли Республики Беларусь. Следует отметить, что большинство огнеупорных материалов для алюминиевого литья изготавливают на основе природного волластонита, запасов которого в Республике Беларусь нет, поэтому для I серии экспериментальных составов использовался импортный волластонит. Для разработки ресурсосберегающей технологии предполагается провести синтез волластонит-содержащей керамики на основе отечественного карбонатного и глинистого сырья. Для повышения пористости и снижения теплопроводности целесообразно в составы масс вводить выгорающие компоненты.

Методология работы. В качестве исходных сырьевых материалов для синтеза лабораторных образцов использовались: волластонит Босагинского месторождения — минерал из класса силикатов CaSiO_3 (ТУ 2321-001-17547702—2014); глина огнеупорная каолинит-гидро-слоистая Латненского месторождения (г. Семилуки Воронежской области, ТУ 14-8-152—75); кремнегель (отход производства фтористого алюминия Гомельского химического завода, тонкодисперсный порошок аморфного диоксида кремния, ТУ 2123-137-00209645—98); мел Волковьского месторождения обогащенный марки ММ-2 (ГОСТ 12085);

кварцевый песок марки ОВС-050 Гомельского горно-обогатительного комбината (ГОСТ 22551—77); маршалит — пылевидный кварц (горная мука, кварцевый мелит, пылевидный кремнезем, ГОСТ 9077—82), состоящий из угловатых зерен кварца с примесью халцедона, опала, карбонатов и глинистых минералов. В качестве выгорающих добавок использовались угольная пыль (кокс, ГОСТ 57010—2016), представляющая собой твердый пористый продукт серого цвета, полученный коксованием каменного угля с содержанием 96—98 % углерода, а остальное — водород, сера, азот, кислород и сапропель (органогенное образование пресноводных водоемов, которые содержат 15—95 % органического вещества: битумов 2—8,5 %, легкогидрализуемых и гуминовых веществ — 20—70 %, ГОСТ 54000—2010).

Смесь компонентов подвергалась совместному помолу в микрошаровой мельнице до остатка на сите № 0063 не более 2 %, далее масса увлажнялась водой до влажности 7—8 % и вылеживалась в течении 1—2 суток. Опытные образцы в виде дисков диаметром 23 мм и высотой 8—9 мм прессовались на гидравлическом прессе марки ПСУ-50 при давлении 20—25 МПа (прессование двухступенчатое). После подвергались сушке при температуре 100 ± 5 °С в сушильном шкафу марки СНОЛ. Далее образцы обжигались в лабораторной печи типа СНОЛ 6,7/1300 при различных температурах (1100 °С, 1150 °С, 1200 °С) с подъемом температуры 5 °С/мин и выдержкой 1 ч с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры.

Полная усадка ($\alpha_{\text{общ}}$, %), представляющая собой сокращение размеров сырых образцов после сушки и обжига, определялась в соответствии с ГОСТ 2409—95. Основные критериальные характеристики спекания (кажущаяся плотность ($\rho_{\text{каж}}$, кг/м^3), открытая пористость (P_o , %) и водопоглощение (B , %)) — в соответствии с ГОСТ 2409—95. Для определения характеристик спекания наибольшее распространение получили методы насыщения и гидростатического взвешивания [9]. Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α , $\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ по ГОСТ 10978—83) керамических материалов проводили дилатометрическим методом на горизонтальном дилатометре системы ДКВ-2 с точностью вычисления до

$0,01 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Теплопроводность, численно определяемая коэффициентом теплопроводности (λ , Вт/(м·К) по ГОСТ 7076—99) — это способность материала переносить теплоту, обусловленную наличием в материале градиента температуры. Для определения теплопроводности на измерителе теплопроводности марки ИТ-1-400 использован метод динамического калориметра с погрешностью измерения до 2 %. Предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$, МПа) определяли по ГОСТ 4071.1 на гидравлическом прессе марки ИП-100 с измерительной системой СИ-2-100-УХЛ и погрешностью определения 1 %. Определение химической стойкости (кислото- и щелочустойчивости) керамических материалов производилось согласно методике ГОСТ 474—90. Показатель огнеупорности определялся по ГОСТ 4069. Для получения информации об распределении частиц по размерам использовали лазерный анализатор распределения частиц по размерам Horiba LU-950 с областью размеров частиц 100—3000 мкм и погрешностью измерения $\pm 0,1$ %.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводится на установке «Vrucke» (Германия) с ионизационной регистрацией рассеянных лучей; детектор — счетчик Гейгера. Расшифровка рентгенограммы заключалась в определении межплоскостных расстояний d и угла отражения θ , соответствующим определенным дифракционным максимумом. Погрешность определения составляет 5 %. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) основана на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону как функции температуры или времени при нагревании образцов в соответствии с программой в заданной газовой атмосфере, предоставляющий информацию о тем-

пературах и теплотах фазовых переходов (плавления, кристаллизации, стеклования и др.), термодинамике и кинетике химических реакций, химическом составе, чистоте, термической и окислительной стабильности различных материалов и т.д. ДСК осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 25—1200 °С в атмосфере аргона в платиновых тиглях при скорости нагревания 10 °С/мин. Исследование микроструктуры образцов основано на визуальном осмотре структуры, измерения размера зерен, пор и т.д., истинные размеры получают путем деления измеряемой величины на разрешающую способность с помощью оптического микроскопа со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 (Германия) при увеличении в 100 раз.

Экспериментальная часть. Для синтеза опытных образцов было исследовано несколько серий масс: на основе природного волластонита (I серия) и с использованием природного карбонатного и кремнеземистого сырья (II серия). Первая серия керамических масс кроме волластонита содержит углистую огнеупорную глину в качестве пластификатора (до 20 %), а для снижения плотности и теплопроводности вводились выгорающие компоненты: угольная пыль (кокс) (5 %) и сапропель (2,5 %). Химические составы сырьевых опытных композиций представлены в табл. 1.

Методика изготовления образцов описана ранее, обжиг материалов осуществлялся при температурном интервале 1100—1200 °С с шагом 50 °С. Внешний вид образцов после обжига, в частности цвет, изменялся от молочного до кремового с увеличением температуры обжига от 1100 до 1200 °С. В составах, в которых в качестве выгорающего компонента

Таблица 1. Химический состав опытных масс на основе природного волластонита

Номер состава	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
1	50,48	4,30	0,25	1,00	42,78	0,85	0,28	0,04	0,02
2	50,71	6,06	0,34	1,04	40,68	0,82	0,26	0,06	0,03
3	50,95	7,84	0,43	1,08	38,53	0,80	0,25	0,09	0,04
4	50,84	7,11	0,40	1,07	39,40	0,82	0,25	0,08	0,03
5	50,73	6,35	0,36	1,06	40,31	0,84	0,26	0,07	0,03
6	50,47	4,30	0,25	0,99	42,81	0,85	0,27	0,04	0,02
7	50,47	4,30	0,25	0,99	42,81	0,85	0,27	0,04	0,02

Таблица 2. Значения физико-химических свойств образцов при различных температурах обжига

Номер состава	Водопоглощение, %			Кажущаяся плотность, г/см ³			Открытая пористость, %		
	Температура обжига, °С								
	1100	1150	1200	1100	1150	1200	1100	1150	1200
1	30,3	29,5	23,1	1,54	1,56	1,73	46,6	45,9	40,1
2	29,4	25,5	22,1	1,56	1,66	1,77	45,9	42,4	39,1
3	24,1	22,4	21,1	1,68	1,74	1,79	40,8	39,0	37,8
4	25,6	24,9	19,1	1,66	1,69	1,84	42,5	42,2	35,3
5	26,9	23,7	22,6	1,62	1,71	1,75	43,5	40,7	39,7
6	30,6	29,0	28,0	1,54	1,57	1,60	47,2	45,5	44,8
7	32,4	31,1	29,7	1,50	1,52	1,54	48,4	47,3	45,9

был использован уголь, цвет образцов изменялся от светло-кремового до песочного также с увеличением температуры обжига, что обусловлено большей теплотворной способностью угля по сравнению с сапропелем.

Общая усадка образцов изменялась в диапазоне 0,8—3,50 % в зависимости от состава и температуры обжига. С увеличением температуры синтеза и повышением содержания огнеупорной глины до 20 % общая усадка растет, что обусловлено более полным протеканием процесса спекания и активизацией процесса переноса вещества через жидкую фазу. При увеличении содержания сапроделя усадка повышается при увеличении температуры обжига, так как сапропель является выгорающим компонентом, но изменение усадки не так ярко выражено, как при содержании кокса, что обусловлено меньшим со-

держанием углерода в нем и значительной неорганической частью.

Результаты измерения физико-химических свойств представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, водопоглощение, плотность и открытая пористость образцов зависят не только от температуры спекания, но и от шихтового состава исходных смесей.

На рис. 1 представлена зависимость открытой пористости от содержания сапроделя и температуры синтеза.

Как видно из анализа зависимости, с увеличением температуры обжига от 1100 до 1200 °С открытая пористость несколько снижается, что закономерно, так как связано с активизацией процесса спекания образцов при увеличении температуры обжига и интенсификацией процессов переноса вещества, увеличением количества расплава, способного к вязкому течению, в результате чего происходит уменьшение открытой пористости образцов. С повышением содержания сапроделя открытая пористость незначительно увеличивается.

На рис. 2 представлена графическая зависимость температурного коэффициента линейного расширения синтезированных образцов от содержания огнеупорной глины и волластонита.

На основе полученной зависимости можно сделать вывод, что уменьшение ТКЛР вероятно обусловлено увеличением количества жидкой фазы при спекании, растворением в ней кварца, т.е. обогащением стеклофазы кремнеземом, обладающим низким парциальным значением ТКЛР. На рис. 3 представлена зависимость механической прочности при сжатии от содержания кокса и огнеупорной глины, способствующим более полному спеканию керамического материала, при постоянном содержании волластонита.

Рис. 1. Зависимость открытой пористости от состава и температуры обжига

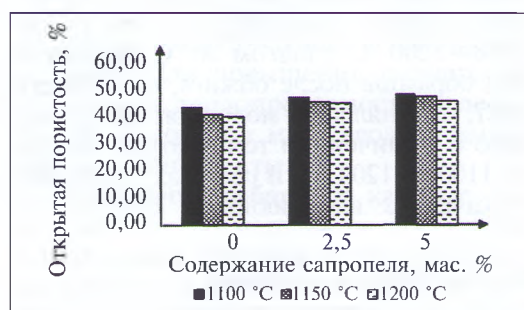
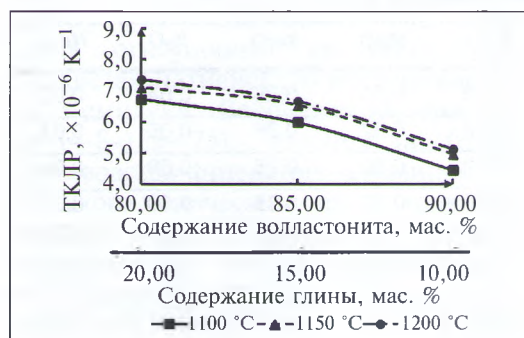


Рис. 2. Зависимость ТКЛР опытных образцов от состава и температуры обжига



Механическая прочность при сжатии материалов, полученных на основе масс исследуемой системы и обожженных при температуре 1200 °С, находится в пределах 32,86—36,15 МПа, при температуре 1150 °С — 27,98—34,12 МПа. На основании экспериментально полученных данных максимальные значения прочности при сжатии характерны для образцов с наибольшим количеством волластонита.

Повышение механической прочности материалов при сжатии при увеличении содержания кокса обусловлено интенсификацией процессов образования кристаллических фаз, обеспечивающих высокие физико-химические свойства, а также увеличением количества образующегося при термообработке расплава, который способствовал заполнению пор, цементированию керамической матрицы образцов и формированию более плотной структуры синтезированной керамики [10].

Фазовый состав образцов I серии (2 состав при 1150 °С) изучен с помощью рентгенофазового анализа, по результатам которого установлено, что основной фазой синтезированного материала является волластонит, а дополнительной — кварц.

Результаты электронной микроскопии представлены на рис. 4.

Исходя из представленных результатов, видно, что структура равномерно зернистая, однородная, пористая с кристаллами неизометрической игольчатой формы с размером 7—15 мкм.

II серия керамических масс с использованием природного карбонатного и кремнеземистого сырья содержит углистую огнеупорную глину в качестве пластификатора, а также мел Волковьского месторождения и кварцевый песок марки ОВС—050 ГОСТ Гомельского горно-обогатительного комбината. Химический состав опытных масс представлен в табл. 3. Синтез опытных образцов производился аналогично.

Спустя несколько часов после обжига, образцы рассыпались, что можно объяснить наличием в их составе сво-

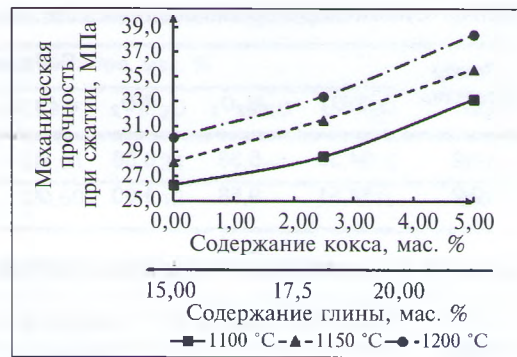


Рис. 3. Зависимость прочности опытных образцов от состава и температуры обжига

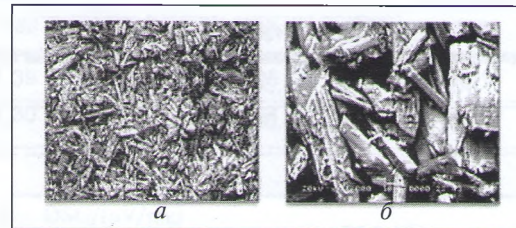


Рис. 4. Электронная микроскопия опытных образцов оптимального состава при 1150 °С

бодного СаО, который не вступил в реакцию с кварцевым песком. При взаимодействии с водой СаО увеличивается в объеме в 2—3 раза за счет протекания следующей реакции.



Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что синтезировать волластонит на основе данного сырья при таком соотношении и температуре обжига не представляется возможным.

Синтез образцов III серии волластонитсодержащей керамики на основе мела Волковьского месторождения, глины Латненского месторождения (10 и 20 % соответственно) и кремнегеля производился аналогично. Химический состав опытных масс представлен в табл. 4.

Внешний вид образцов после обжига удовлетворительный, без трещин, цвет изменялся от белого до молочного с увеличением температуры обжига от 1100 до 1200 °С. Результаты измерения физико-химических свойств приведены в табл. 5.

При анализе данных можно отметить активизацию спекания образцов всех составов масс при увеличении темпе-

Таблица 3. Химический состав опытных масс на основе природного сырья

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
1/1	51,97	4,86	0,98	0,34	40,36	1,47	0,00	0,06	0,02
2/1	52,38	9,28	1,12	0,54	35,16	1,32	0,00	0,11	0,05

Таблица 4. Химический состав опытных масс с использованием мела и кремнегеля

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
1/2	54,30	5,36	0,86	0,31	34,10	1,24	0,00	0,04	0,02
2/2	54,51	9,58	1,00	0,51	29,82	1,13	0,00	0,11	0,05

Таблица 5. Значения физико-химических свойств образцов при различных температурах обжига

Номер состава	Водопоглощение, %			Кажущаяся плотность, г/см ³			Открытая пористость, %		
	Температура обжига, °C								
	1100	1150	1200	1100	1150	1200	1100	1150	1200
1/2	4,78	5,36	13,47	68,12	66,59	32,69	65,19	64,86	47,97
2/2	4,64	5,65	14,93	64,85	63,35	37,09	65,11	63,67	51,03

Рис. 5. Кривая ДТА керамической массы состава 2/2

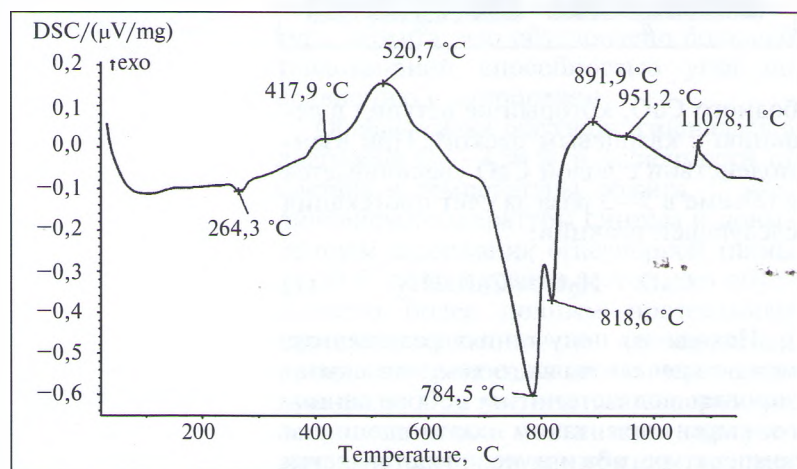
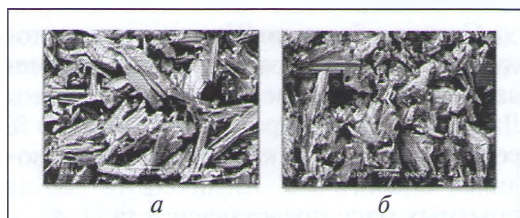


Рис. 6. Электронная микроскопия составов 1/2 (а) и 2/2 (б) при температуре 1150 °C



ратуры обжига. Это связано с интенсификацией процессов переноса вещества и увеличения количества расплава, способного к вязкому течению, в результате чего уменьшаются пористость и водопоглощение образцов, возрастает их плотность. С увеличением температуры обжига пористость и водопоглощение материала уменьшается, а кажущаяся плотность увеличивается.

При анализе дифрактограммы опытного образца состава 2/2, обожженного при 1150 °C, выявлено, что качественный фазовый состав представлен в основном волластонитом (64,10 %) с незначительным количеством кварца. Кривая дифференциально-термического анализа образцов состава 2/2 свиде-

тельствует о наличии ряда термических эффектов (рис. 5).

При температуре 264,3 °C наблюдается удаление адсорбированной, межпакетной и сольватационной воды глинистой составляющей. При температуре 417,9 °C происходит окисление углеродных примесей в огнеупорной глине. При температуре 784,5 и 818,6 °C — происходит диссоциация карбонатов кальция и магния, входящих в состав мела и глины. При температуре 951,2 °C и 1078,1 °C — наблюдается формирование силикатов кальция (волластонит обратимо превращается в псевдоволластонит).

Результаты электронной микроскопии составов 1/2 и 2/2 представлены на рис. 6.

Исходя из представленных результатов, видно, что структура равномерно зернистая, однородная, пористая. Кристаллы не изометрической игольчатой формы, с размером кристаллов 5–13 мкм.

Синтез волластонитсодержащей керамики IV серии проводился на основе мела Волковыского месторождения, глины Латненского месторождения (10, 20 % соответственно) и маршалита. Химический состав опытных масс представлен в табл. 6.

Внешний вид образцов после обжига удовлетворительный, без дефектов и трещин, цвет изменялся от белого до молочного с увеличением температуры обжига от 1100 до 1200 °C. Результаты измерения физико-химических свойств приведены в табл. 7.

Из представленных данных видно, что водопоглощение образцов уменьшается с повышением температуры обжига и при содержании глины 10 % в

Таблица 6. Химический состав опытных масс с использованием мела и маршалита

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
1/3	58,70	4,75	0,86	0,33	34,01	1,24	—	0,05	0,02
2/3	58,54	9,04	1,00	0,52	29,60	1,12	—	0,11	0,05

Таблица 7. Значения физико-химических свойств образцов при различных температурах обжига

Номер состава	Водопоглощение, %			Кажущаяся плотность, г/см ³			Открытая пористость, %		
	Температура обжига, °C								
	1100	1150	1200	1100	1150	1200	1100	1150	1200
1/3	46,65	43,09	41,55	1,20	1,39	1,52	63,05	59,82	56,15
2/3	52,55	43,54	41,67	1,13	1,30	1,42	61,64	59,57	54,39

исходной композиции, что связано с интенсификацией процессов переноса вещества и увеличения количества расплава, способного к вязкому течению.

Кривая ДТА для образцов состава 2/3 свидетельствует о наличии ряда термических эффектов и представлена на рис. 7.

Эндотермический эффект при температуре 140,1 °C связан с удалением физически связанной и адсорбированной влаги. При температуре 275,0 °C (эндотермический эффект) наблюдается удаление адсорбированной, межпакетной и сольватационной воды глинистой составляющей. При температурах 404,9 °C и 496,4 °C наблюдаются экзотермические эффекты, которые обусловлены окислением органических примесей в глине. При температурах 776,8 °C и 813,5 °C наблюдается экзотермический эффект, который обусловлен разложением карбонатов кальция и магния мела и глины. При температурах 886,7 °C и 1119,5 °C происходит формирование кальцийсодержащих кристаллических фаз.

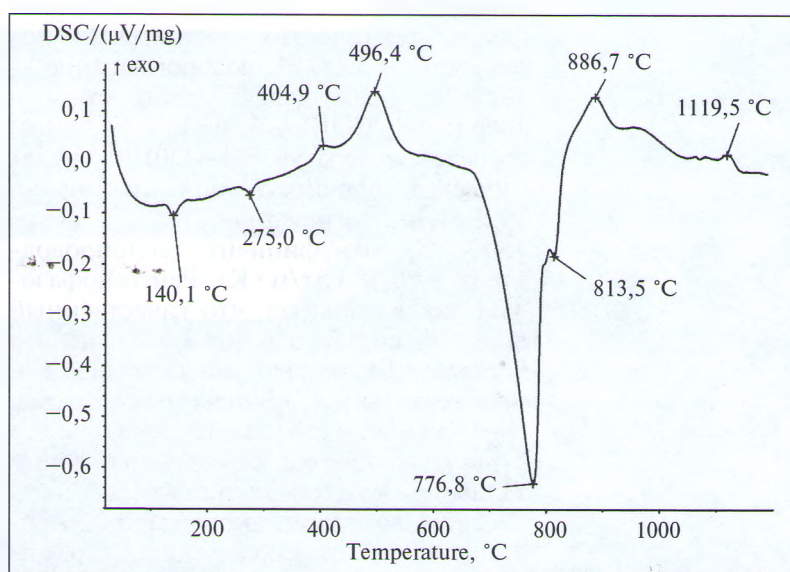


Рис. 7. Кривая ДТА керамической массы состава 2/3

Дифрактограмма опытного образца состава 2/3 при температуре синтеза 1150 °C представлена на рис. 8.

Анализ дифрактограммы показывает, что качественный фазовый состав образца, обожженного при температуре 1150 °C, представлен в основном вол-

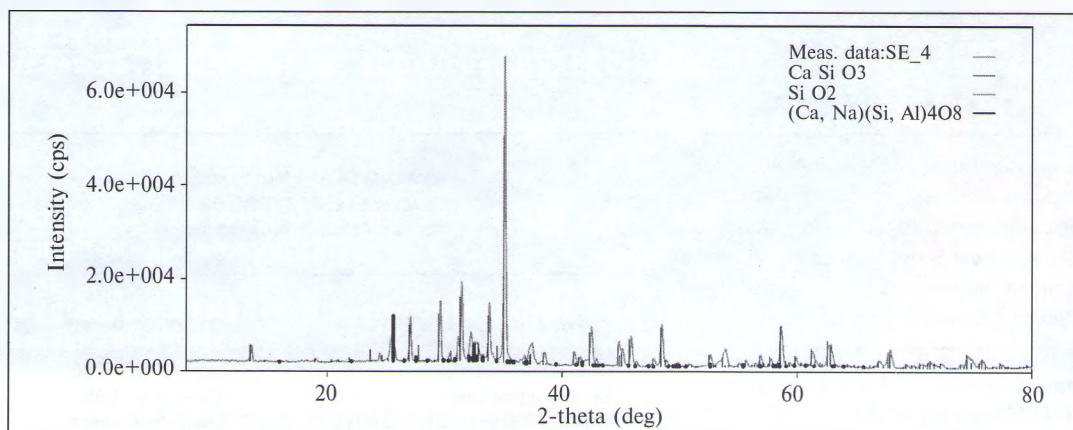


Рис. 8. Дифрактограмма опытного образца состава 2/3

ластонитом (68,10 %) и незначительным количеством кварца и примесями алюмосиликатов Ca, Na.

Заключение. Для синтеза керамических огнеупорных изделий, применяемых в кокильном литье алюминиевых сплавов, оптимизированы составы керамических масс в области кристаллизации волластонита диаграммы состояния системы CaO—SiO₂. Установлено, что для получения огнеупорной волластонитсодержащей керамики оптимальный состав, синтезированный с использованием волластонита Босагинского месторождения, глины Латненского месторождения, мела Волковыский, кварцевый песка, кремнегеля, маршалита, сапропеля и угольной пыли, характеризуется следующим комплексом физико-технических показателей: пористость — 59,57 %, водопоглощение — 43,54 %, кажущаяся плотность — 1300 кг/м³, ТКЛР — $5,96 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур (20—400) °С, механическая прочность при сжатии — 35,2 МПа, огнеупорность — выше 1500 °С, коэффициент теплопроводности — 0,18 (Вт/м · К). Рентгенофазовый анализ показал, что качественный фазовый состав образца оптимального состава представлен волластонитом и незначительным количеством кварца. Электронная микроскопия показала, что структура образца однородная, кристаллы неизометрической формы.

Таким образом, разработанные составы волластонитсодержащих керамических материалов могут быть использованы в качестве импортозамещающего термостойкого огнеупорного припаса на предприятиях машиностроительной отрасли для кокильного литья алюминиевых сплавов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Алексеев М.К.** Керамические материалы для металлургии / М.К. Алексеев // «Наука — производству» — 1999. — № 9. — С. 25—26.
2. **Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М.** Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. Минск: Беларуская навука, 2013. — 385 с.
3. Керамика из природного волластонита для литейных установок алюминиевой промышленности / Л.Н. Русанова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2008. № 5. С. 39—44.
4. **Бобкова Н.М.** Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н.М. Бобкова. — Минск: Выш. шк., 2007. — 301 с.
5. **Волочко А.Т.** Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А.Т. Волочко, Е.М. Дятлова. — Минск, 2013. — 383 с.
6. **Русанова Л.Н.** Керамика из природного волластонита для литейных установок алюминиевой промышленности / Л.Н. Русанова [и др.]; под общ. ред. Л.Н. Русановой. — ФГУП «ОНПП «Технология», г. Обнинск Огнеупоры и техническая керамика. 2008. — № 5. — С. 45—47.
7. **Жалилов А.И.** Исследование возможности применения волластонита в производстве хозяйственного фарфора / А.И. Жалилов. — М.: Стройиздат, 1985. — С. 20.
8. **Боркоев Б.М.** Влияние добавок волластонита на прочность и термостойкость шамотной керамики / Б.М. Боркоев. — М.: Госкомстандарт, — 1985. — С. 383.
9. **Дятлова Е.М.** Химическая технология керамики и огнеупоров: лаб. практикум / Е.М. Дятлова, В.А. Бирюк. — Минск: БГТУ, 2006. — 275 с.
10. **Августинник А.И.** Керамика / А.И. Августинник. — Л.: Стройиздат, 1975. — С. 592.

За содержание рекламных материалов ответственность несут рекламодатели. Авторы статей несут ответственность за достоверность информации и за неразглашение сведений, запрещенных законом к открытой публикации. Рукописи не рецензируются, мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов опубликованных материалов.

Журнал зарегистрирован в Комитете РФ по печати, рег. ПИ № 77-14234 от 03.04.03

Издатель ООО «Меттекс»
тел./факс (499) 737-50-00
E-mail: mettex@rambler.ru

Сдано в набор 14.06.2019 г.
Подписано в печать 24.09.2019 г.
Формат 60×80 1/8
Бумага офсетная
Тираж 1000 экз.

Офсетная печать
Усл. печ. л. 4,90
Усл. кр.-отт. 4,90
Уч.-изд. л. 4,65
Цена свободная