

На правах рукописи

**Антипина Светлана Анатольевна**

**СОСТАВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ВОЛЛАСТОНИТА С ИЗВЕСТКОВО-  
КРЕМНЕЗЕМИСТЫМ ВЯЖУЩИМ**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Томск 2005**

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета.

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

Верещагин Владимир Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор  
доктор технических наук, профессор

Бердов Г.И.  
Саркисов Ю.С.

**Ведущая организация:**

Институт физики прочности и  
материаловедения СО РАН, г. Томск

Защита состоится 28 декабря 2005 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного Совета,

кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы** обусловлена высокой потребностью в термостойких безасбестовых материалах для литейной оснастки в алюминиевой промышленности и связанной с этим острой необходимостью создания более полного и конкурентоспособного ассортимента отечественных теплоизоляционных футеровочных материалов, важнейшими свойствами которых являются стойкость к действию расплавленного алюминия и улучшенные показатели прочностных и теплофизических свойств.

Силикатные материалы на основе известково-кремнеземистых вяжущих и асбестового заполнителя, называемые асботермосиликатами, широко используются в настоящее время в алюминиевой промышленности для футеровки изложниц приема расплавленного алюминия, металлотракта и литейной оснастки и изготавливаются по двухстадийной технологии, включающей тепловлажностную обработку насыщенным паром высокого давления и последующую термическую сушку при 300 °С.

Однако асботермосиликатные изделия независимо от условий эксплуатации имеют низкие показатели термо- и химической стойкости по отношению к расплавам алюминия от 3 до 8 теплосмен, а срок службы до 1-1,5 месяца, кроме того, антофиллит-асбест, используемый в асботермосиликатах и относящийся к группе амфиболовых, полностью запрещен к использованию, поэтому объективно необходима его замена на другое сырье.

Замена асбеста на волластонит предполагает улучшение эксплуатационных свойств теплоизоляционных изделий из-за особенностей состава, структуры и свойств волластонитового минерала, характеризующегося высокой термо- и химической стойкостью к действию алюминиевого расплава и позволит исключить импорт волластонитсодержащих материалов для производства алюминия на отечественный рынок.

Поэтому вопросы выбора и детального исследования исходного сырья, подбора качественного и количественного составов известково-кремнеземистого вяжущего, изучения физико-химических процессов, протекающих в композициях волластонита с известково-кремнеземистым вяжущим при тепловлажностной и термической обработке, выявления закономерностей формирования эксплуатационных свойств силикатных изделий с повышенными значениями прочности и термостойкости являются своевременными и актуальными.

Диссертационная работа выполнялась в рамках госбюджетной темы: 1.29.01 «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки минерального сырья и получения продуктов на их основе».

**Объект исследования** – термостойкие материалы и изделия на основе композиций волластонита с известково-кремнеземистым вяжущим.

**Предмет исследования** - процессы формирования фазового состава, структуры и функциональных свойств термостойких материалов и изделий на основе композиций волластонита с известково-кремнеземистым вяжущим.

**Цель работы:** разработка составов и технологии термостойких материалов различной плотности на основе композиций волластонита с известково-кремнеземистым вяжущим.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- комплексное исследование свойств природных (воластонит, диатомит) и техногенных сырьевых материалов (нефелиновый шлам, микрокремнезем) с целью выбора физико-химического критерия оценки качества и пригодности природных и техногенных сырьевых материалов;

- разработка рациональных составов известково-кремнеземистого вяжущего и силикатных масс с учетом особенностей минерального состава, строения и технологических свойств сырья и эксплуатационных характеристик термостойких силикатных материалов;

- исследование физико-химических процессов формирования фазового состава и свойств известково-кремнеземистых вяжущих при тепловлажностной и последующей термической обработке;

- исследование особенностей протекания гидротермального синтеза низкоосновных соединений в силикатной композиции на основе известково-кремнеземистого вяжущего и природного воластонита;

- исследование физико-химических процессов формирования фазового состава, структуры и свойств воластонитсодержащих силикатных материалов гидротермального синтеза при термической обработке;

- исследование влияния различных технологических факторов на физико-химические процессы формирования структуры воластонитсодержащих силикатных материалов при тепловлажностной и термической обработке;

- разработка технологии и практических рекомендаций по изготовлению и применению термостойких воластонитсодержащих силикатных материалов; определение их эксплуатационных свойств при контакте с расплавленным алюминием.

### **Научная новизна**

1. Установлен гидротермальный модифицирующий эффект диатомитовых пород, заключающийся в формировании предкристаллизационного состояния, что обеспечивает повышение его гидравлической активности и обуславливает полноту взаимодействия кремнеземистой составляющей диатомита с гидроксидом кальция с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, трансформирующихся при дегидратации в воластонит без объемных изменений.

2. Установлено, что дисперсный воластонит (50-80 мкм) в композициях с известково-диатомитовым вяжущим при тепловлажностной обработке способствует интенсивному образованию и кристаллизации воластонитоподобных гидросиликатов кальция - CSH (I) и  $C_6S_6H$ , которые переходят в воластонит при последующей термообработке при температурах до 800 °С.

3. Установлено, что добавки микрокремнезема (3-5 мас. %) в известково-диатомитовое вяжущее увеличивают на 10-15 % образование гелеобразных низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, обеспечивающих прочное связывание игольчатых кристаллов воластонита в термосиликатных изделиях после тепловлажностной и термической обработки до 800 °С.

4. Установлено, что добавки белитсодержащих (нефелиновых) шламов (3-5 мас. %) в известково-диатомитовое вяжущее активируют процессы синтеза высокоосновных гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция на начальных стадиях

изотермической выдержки, что обеспечивает увеличение прочности на 35-40 % волластонито-термосиликатных материалов после тепловлажностной и термической обработки до 800 °С.

5. Установлено, что совместное введение в известково-диатомитовое вяжущее добавок микрокремнезема и белитсодержащего шлама в количествах до 5 % обеспечивает образование волластонитоподобных гидросиликатов кальция с высокой степенью насыщения оксидами кальция и кремния, что приводит к дополнительному увеличению прочности на 50 % и термостойкости изделий в 1,5 раза.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработаны составы волластонитсодержащих теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных материалов с объемной плотностью 750-1500 кг/м<sup>3</sup> и пределом прочности при сжатии от 6 до 30 МПа на основе известково-кремнеземистого вяжущего и силикатных масс, позволяющие получать термостойкие (более 30 теплосмен в режиме нагрев-воздух) изделия.

2. Предложены оптимальные количества добавок: микрокремнезема, нефелинового шлама и гипса 3 – 5 мас. %, жидкого стекла - 3 %, обеспечивающие устойчивость формовочной массы и повышенные эксплуатационные характеристики изделий.

3. Разработана технология волластонитсодержащих термосиликатных материалов с объемной плотностью до 1000 кг/м<sup>3</sup>, включающая процесс поризации формовочной массы с использованием воздухововлечения с помощью интенсивного перемешивания массы в высокоскоростном смесителе, формование изделий методом литья или полусухого прессования (при давлении прессования до 1 МПа), подсушивание изделий, тепловлажностную обработку (t=174 °С, P=0,8 МПа и режим 2-8-2,5 час), термическую обработку при температуре до 800 °С.

### **Автор защищает:**

- физико-химические критерии оценки качества и пригодности природного и техногенного сырья для формирования прочных структур силикатного камня на основе известково-кремнеземистого вяжущего;

- закономерности формирования фазового состава и свойств в известково-диатомитовом вяжущем при тепловлажностной обработке (t=174 °С, P=0,8 МПа и режим 2,5-8-2,5 час) и последующей термообработке до 800 °С;

- влияние добавок микрокремнезема и белитсодержащего нефелинового шлама на фазообразование и формирование свойств композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим при тепловлажностной и термической обработке;

- особенности гидротермального образования и кристаллизации волластонитоподобных гидросиликатов кальция - CSH (I), тоберморитов и C<sub>6</sub>S<sub>6</sub>H, которые при последующей термической обработке при температурах до 800 °С трансформируются в волластонит;

- составы и технологию термостойких волластонитсодержащих силикатных материалов с высокой стойкостью к действию алюминиевого расплава.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на VI, VII, VIII и IX Международных научно-технических симпозиумах имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и

освоения недр» (г. Томск, 2002-2005 гг.); II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2002, 2004 гг.); Уральской научно-практической конференции «Строительство и образование» г. Екатеринбург, 2003 г.); Российской научно-практической конференции «Получение и свойства полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (г. Томск, 2003 г.); Международной научно-практической конференции «Наука, технология и производство силикатных материалов – настоящее и будущее» (г. Москва, 2003 г.); X юбилейной Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2004 г.); 61-й научно-технической конференции НГАСУ (СИБСТРИН) (г. Новосибирск, 2004 г.); IV Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (г. Бийск, 2004 г.); Международной научной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (г. Волгоград, 2004 г.); V Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (г. Белокуриха, 2005 г.).

**Публикации по работе.** По материалам диссертационной работы опубликованы 21 работа в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах Всероссийских и Международных конференций, в том числе 4 статьи в специализированных научных журналах, получен 1 патент.

**Структура и объем диссертационной работы.** Работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из 141 наименований; содержит 180 страниц машинописного текста и включает 56 рисунков, 30 таблиц и приложение.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** (*Современное состояние и перспективы развития технологии силикатных материалов на основе известково-кремнеземистых вяжущих*) представлен аналитический обзор научных публикаций по технологии автоклавных силикатных материалов теплоизоляционного назначения на основе известково-кремнеземистых вяжущих. Приведены сведения об особенностях технологических свойств и выборе сырьевых материалов для гидротермального синтеза соединений кальция в системе: известь-кремнезем-вода, рассмотрены возможности использования известково-кремнеземистых вяжущих для получения силикатных материалов, обладающих повышенной термостойкостью для применения в алюминиевой промышленности. Проведен сравнительный анализ литературных данных по видам, составам и технологиям получения теплоизоляционных материалов, в том числе и с применением волластонита, известных к настоящему времени и предлагаемых к использованию в алюминиевой промышленности.

Отличительной особенностью технологии силикатных материалов на основе известково-кремнеземистых вяжущих является необходимость использования тепловлажностной обработки (ТВО) изделий при повышенных значениях давления (0,8-1,6 МПа) и температуры (174-205 °С), что реализуется в промышленности в автоклавах при длительном воздействии (6-13 час) на силикатную систему насыщенного водяного пара. В этих условиях происходит химическое взаимодействие между известью и кремнеземом с образованием различающихся по составу и свойствам гидросиликатов кальция, которые обеспечивают эксплуатационные свойства изделиям.

Особенное внимание уделено разработкам составов и способов получения теплоизоляционных материалов различного назначения с применением волластонита для алюминиевой промышленности, показаны и обоснованы их преимущества перед асбестосодержащими и другими теплоизоляционными материалами.

На основании анализа результатов исследований, изложенных в научной и технической литературе, обоснованы и сформулированы цель и задачи исследований, при этом в качестве исходной посылки принято то, что материал на основе волластонитового заполнителя будет термостойким, если в продукте силикатной связки также синтезируется волластонит.

**Во второй главе (*Характеристика сырьевых материалов, методы и методики исследований*)** приводятся данные о сырьевой базе кремнеземсодержащих сырьевых материалов, излагаются результаты исследований химического, минералогического, гранулометрического составов, физико-механических и технологических свойств природных и техногенных сырьевых материалов, используемых в работе, по данным других авторов и части собственных исследований.

Приводится характеристика основных методов и методик исследований исходных сырьевых материалов, известково-кремнеземистых вяжущих и готовых силикатных изделий и обосновывается структурно-методологическая схема работы.

Основными видами сырьевых материалов, используемых в работе, являются природные (волластонит, диатомит, кварцевый песок) и техногенные продукты (белитсодержащий нефелиновый шлам, микрокремнезем).

Природный волластонит Синюхинского месторождения республики Горный Алтай представлен на 50-85 % волластонитовым минералом, в качестве ассоциирующихся примесей встречаются гранат, пироксен, кальцит, кварц. На базе этого месторождения ООО «МКК-Сейка» организован выпуск волластонитовых концентратов марки Воксил. Выбор волластонита в качестве заполнителя силикатных масс обусловлен особенностями свойств волластонитового минерала: выраженной игольчатой формой, относящейся как к нерасщепленным агрегатам или частично расщепленным, так и более мелким и единичным кристаллам, игольчатость которых определяется отношением длина - диаметр ( $L/D$ ); чистотой химического и минералогического составов, высокой термостойкостью и химической инертностью, что предполагает возможности обеспечения разрабатываемым силикатным изделиям повышенных прочностных характеристик, термостойкости и стойкости к действию алюминиевого расплава.

Антофиллит-асбест  $7\text{MgO}\cdot 8\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ , используемый в настоящее время для изготовления теплоизоляционных материалов в алюминиевой промышленности, представляет собой сравнительно редкий магниево-железистый амфибол  $(\text{Mg},\text{Fe})_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  кристаллизующийся в виде агрегатов волокнистого строения или кристаллов призматического габитуса. Добавка асбестового волокна к основному компоненту футеровочного теплоизоляционного материала улучшает его свойства, увеличивая прочность за счет армирующего действия асбестовых волокон и снижая объемную плотность и теплопроводность изделий, однако асбестосодержащие изделия не стойки к действию расплавов цветных металлов.

Диатомиты – высококремнистые опаловые породы аморфного вида широко распространены на территории России и являются эффективным сырьем силикатной промышленности, однако области применения диатомитов ограничены в основном производством пенодиатомитовых изделий по керамической технологии, поэтому исследования их для разработки новых технологий силикатных изделий являются своевременными и актуальными.

В качестве технологических добавок для обеспечения необходимых условий поризации и стабилизации силикатных масс, повышения прочностных характеристик изделий до и после тепловлажностной и последующей термической обработки исследовались полуводный гипс, жидкое стекло, мылонафт; микрокремнезем и белитсодержащие (нефелиновый шлак) техногенные продукты.

Микрокремнезем, поставляемый на рынок кремнеземистых материалов ОАО «Кузнецкие ферросплавы», состоит на 94-98 % из кремнезема, представлен частицами с размерами от 0,1 до 0,4 мкм, что меньше средних размеров частиц вяжущей композиции в 150-500 раз, поэтому он распределяется в силикатной матрице, заполняя более крупные пустоты силикатного камня, уплотняя и упрочняя его.

Белитсодержащая добавка - нефелиновый шлак - является техногенным продуктом ОАО «Ачинский глиноземный комбинат», содержит 70-80 % двухкальциевого силиката  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$  в виде  $\beta$ - и  $\alpha$ - модификаций и его гидратных форм, кроме того, в нем присутствуют гидроалюминаты, гидроферриты, карбонаты кальция и др. соединения. В условиях гидротермальной обработки двухкальциевый силикат, относящийся к медленно твердеющим силикатам, активнее гидратируется, повышая гидравличность и прочность известково-кремнеземистого вяжущего.

Для решения поставленных в работе задач по исследованиям свойств, процессов фазообразования и микроструктуры сырьевых материалов, известково-кремнеземистых вяжущих и синтезированных в процессе тепловлажностной и термической обработки термосиликатных материалов привлечен широкий спектр методов анализа: химический, рентгенофазовый (ДРОН-3М), комплексный термический (Paulik-Paulik-Erdey марки Q-1500 D), электронно-микроскопический (JSM-6500F, JSM-840 фирмы «Jeol»), инфракрасная спектроскопия (Specord 80M), методы и методики определения физико-механических, технологических и специальных свойств, принятые в технологии силикатных материалов на основе вяжущих систем.

В соответствии со структурно - методологической схемой выполнение экспериментальной работы начинается с исследований свойств природных и техногенных сырьевых материалов и определения критериев оценки их пригодности



для силикатных технологий, изучения физико-химических процессов формирования фазового состава и свойств известково-кремнеземистых вяжущих и композиций волластонита с вяжущим при тепловлажностной и термической обработках.

Выполнение работы завершается разработкой составов и технологии получения термостойких силикатных материалов на основе волластонита и известково-кремнеземистого вяжущего для алюминиевой промышленности.

**В третьей главе (Физико-химические процессы формирования фазового состава и свойств известково-кремнеземистых вяжущих при тепловлажностной и термической обработке)** излагаются результаты исследований процессов формирования фазового состава и свойств в отличающихся по виду кремнеземистого компонента известково-кремнеземистых вяжущих (известково-диатомитовых, известково-микркремнеземистых, известково-песчаных).

Комплексные исследования физико-химических и технологических свойств исходных природных (волластонит, диатомит и кварцевый песок) и техногенных (микркремнезем, нефелиновый шлам) сырьевых материалов и процессов, протекающих в них, при тепловлажностной и термической обработке необходимы для изучения поведения этих компонентов в составе сложного известково-кремнеземистого вяжущего и дальнейшего прогнозирования поведения их в составе силикатных масс при получении термосиликатных изделий.

Сравнительный анализ свойств исследуемых природных и техногенных сырьевых материалов проводился в состоянии их рабочей дисперсности, результаты химического анализа исходных сырьевых материалов сведены в табл. 1.

Анализ результатов определения химического состава исследуемых материалов показал высокие значения валового содержания кремнезема в диатомите и микркремнеземе от 75 до 94 мас. %, что, в сочетании с высокой степенью дисперсности исходных частиц размерами от 1 до 10 мкм у диатомита и 0,01-0,7 мкм у микркремнезема и выраженной аморфизацией, служит убедительной предпосылкой к использованию в качестве тонкодисперсного компонента в составе известково-кремнеземистых вяжущих.

Кварцевый песок, традиционно используемый в качестве тонкодисперсного (среднеповерхностный диаметр частиц 8 мкм) компонента известково-кремнеземистого вяжущего и заполнителя силикатных масс (в состоянии естественной гранулометрии), применялся в работе для постановки сравнительного эксперимента.

Волластонит (полидисперсный порошок и его концентраты) характеризуется выраженной игольчатой формой, чистотой химического и минералогического составов, высокой температурой плавления (1540 °С), низкими значениями ТКЛР ( $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и высокой термо- и химической стойкостью (стойк в щелочах, расплавах цветных металлов), что и обуславливает выбор его в качестве заполнителя силикатных масс на основе известково-кремнеземистого вяжущего для получения изделий повышенной прочности и термостойкости.

Для оценки качества и пригодности как природного, так и техногенного сырья в технологии автоклавных силикатных материалов наиболее распространены модули основности и качества, но они учитывают особенности только химического состава материала, а каждая конкретная технология силикатных материалов имеет свойственные только ей показатели технологических свойств сырья.

Таблица 1- Химический состав природных и техногенных сырьевых материалов

Материал	Содержание оксидов, % (мас)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Δm <sub>пр</sub>
<b>Волластонит</b>									
Исходная порода	48,21	1,43	1,56	46,55	0,43	0,23	0,17	0,55	1,28
Воксил 100	49,91	0,71	0,88	48,06	0,24	-	-		-
Фракция 100-60 <sub>мкм</sub>	50,10	0,64	0,49	48,22	0,20	0,1	0,1	0,17	0,95
Воксил 75	50,43	0,58	0,42	47,98	0,22	0,02	0,003	0,15	-
<b>Антофиллит- асбест</b>									
Сысертское месторождение	59,31	0,53	0,11	0,00	29,88	0,08	-	-	5,04
<b>Диатомит</b>									
Инзенское месторождение (1 участок)	75,22	8,47	3,04	3,08	2,48	-	1,20	0,55	6,20
Инзенское месторождение (2 участок)	82,9	5,16	1,98	0,33	0,70	-	1,18	0,23	7,05
<b>Микрокремнезем</b>									
Алюминиевый завод, г. Братск	93,40	0,72	0,18	0,22	0,90	-	0,71	-	4,12
ОАО «Кузнецкие ферросплавы»	94,2	0,47	0,60	0,36	0,30	-	0,69	-	3,43
<b>Нефелиновый шлам</b>									
Из цеха гидрохимии	30,55	3,24	4,01	55,83	1,42	1,49	0,58	0,18	1,87
Натуральный с поля	28,8	3,62	4,54	52,77	1,44	2,14	0,89	0,83	4,92
<b>Кварцевый песок</b>									
Кудровское месторождение	87,90	5,53	1,72	1,73	1,26	-	-	-	1,95

Поэтому, в соответствии с принятым в современной практике унифицированным порядком оценки свойств сырьевых материалов, включающим определение химического состава материала, его экологические характеристики, минеральный состав, уровень физико-механических свойств и реакционную способность, в данной работе сделан акцент на комплексное изучение реакционной способности природных и техногенных сырьевых материалов (в состоянии рабочей дисперсности), табл. 2 по отношению к растворам, имитирующим составы и свойства реальных жидкофазных систем:

- при определении гидравлической активности по поглощению извести из насыщенного раствора, рис. 1;
- потенциальной реакционной способности по содержанию растворимого кремнезема при взаимодействии материала с 1Н раствором щелочи (1 Н раствору щелочи соответствует рН 14) в термостабильных условиях;
- пуццолановой активности по поглощению извести из насыщенного раствора при кипячении;

- гидравлической активности по поглощению гипса из насыщенного раствора при кипячении.

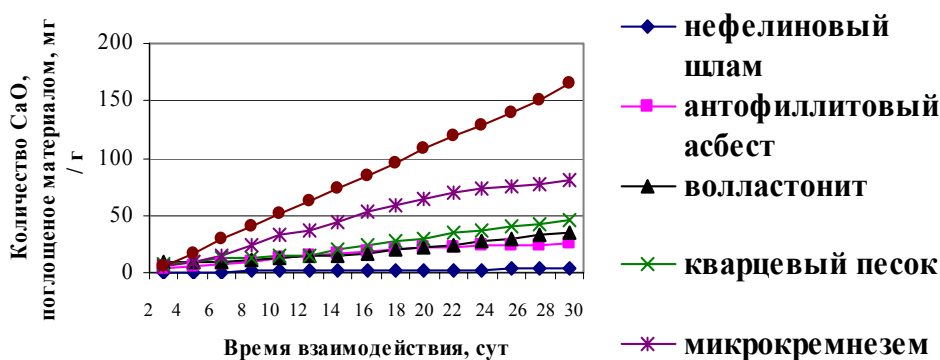


Рисунок 1 – Кинетические кривые связывания оксида кальция природными и техногенными сырьевыми материалами из насыщенного раствора извести за 30 суток взаимодействия

Высокая гидравлическая активность диатомита определяется его естественной пористостью (70-90 % пустот) и, связанной с этим, высокой адсорбционной способностью развитой аморфизированной поверхности минеральных фаз диатомита к поглощению извести из насыщенного раствора гидроксида кальция, причем диатомитовая порода за время испытаний по стандартной методике (30 суток) не достигает максимальной степени насыщения, которая наступает через 40-45 суток взаимодействия и составляет 380 мг/г.

Рентгенофазовым анализом отфильтрованных осадков продуктов взаимодействия исследуемых сырьевых материалов с химическими реагентами (диатомит-раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , микрокремнезем-раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) установлено появление дифракционных отражений с  $d$ , нм = 0.307, 0.280, 0.183, подтверждающих образование гидросиликата кальция CSH (I) и тоберморита  $d$ , нм = 0.307, 0.297, 0.280. Анализ твердого остатка диатомита и микрокремнезема после взаимодействия с 1N раствором щелочи в термостабильных условиях показывает значительное (в 2 раза) снижение интенсивности дифракционных отражений с  $d$ , нм = 0.403, 0.248, относящихся к кристобалиту (диатомит) и одновременное увеличение (1,5-2 раза) полуширины основных дифракционных отражений, принадлежащих кварцу, что связано с процессами деструкции и растворения минералов.

Сравнительный анализ комплексных исследований по определению реакционной способности природных и техногенных сырьевых материалов позволяет расположить их в ряд активности: *Диатомит* > *Микрокремнезем* > *Кв. песок* (в тонкоизмельченном состоянии) > *Волластонит* > *Антофиллитовый асбест* > *Нефелиновый шлам* > *Кв. песок* (с естественной гранулометрией).

Таким образом, физико-химическим критерием оценки качества и пригодности сырьевых материалов в технологии вяжущих и изделий на их основе являются реакционная способность природных и техногенных сырьевых материалов по отношению к растворам, имитирующим состав жидкой фазы ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) силикатного камня, которая дает более полную и объективную информацию об активности исследуемых материалов.

Таблица 2 – Реакционная способность природных и техногенных сырьевых материалов

Вид сырьевого материала / дисперсность	Модуль качества, $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}$	Гидравлическая активность по поглощению извести из насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , мг/г	Потенциальная реакционная способность по содержанию растворимого $\text{SiO}_2$ , ммоль/л	Пуццолановая активность по поглощению извести при кипячении, %	Гидравлическая активность по поглощению гипса из насыщенного раствора $\text{CaSO}_4$ , мг/г
Волластонит, полидисперсный порошок / Воксил 75	0,96 / 1,07	35 / 30	0,38 / 0,4	4,2 / 5,5	3,4 / 3,5
Антофиллитовый асбест после технологической распушки	1,60	33,8	0,60	16,5	24,7
Кварцевый песок, $S_{\text{вд}} = 2700$ , $\text{см}^2/\text{г}$	8,58	45	1,12	3,95	38,5
Диатомит, $S_{\text{вд}} = 3750$ , $\text{см}^2/\text{г}$	4,26	165	23,12	78,0	175,0
Микрокремнезем	38,57	80	33,04	53,9	70,0
Нефелиновый шлам, $S_{\text{вд}} = 9300$ , $\text{см}^2/\text{г}$	0,46	3	4,83	1,45	5,2
Асбестовый минерал	Потери массы, % после обработки при 25 °С 25 % раствором в течение 24 часов				
	HCl	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH
Антофиллит-асбест	2,68	0,64	3,18	2,74	1,24

Рентгенографические исследования фазового состава исходных природных и техногенных сырьевых материалов и продуктов их тепловлажностной обработки показали, что в продукте обработки волластонита в сравнении с исходной породой наблюдается увеличение в 1,5-2 раза интенсивностей дифракционных отражений волластонитового минерала с межплоскостными расстояниями  $d$ , нм = 0.77, 0.352, 0.331, 0.297, что возможно связано с процессами частичного растворения высокодисперсных частиц волластонита. Морфология кристаллов волластонита не изменяется при его нагревании до температуры 1000 °С, что свидетельствует о его высокой термо- стабильности и стойкости.

При обработке порошка диатомита насыщенным водяным паром в условиях тепловлажностной обработки происходит увеличение интенсивности дифракционных отражений кварца:  $d$ , нм = 0,334 в 2,6 раза,  $d$ , нм = 0,423 - в 2,8 раза. Доля аморфизированной составляющей диатомита после тепловлажностной обработки уменьшается за счет растворения, в том числе и с поверхности кристаллов кварца. В диатомите при тепловлажностной обработке возможно протекают процессы, обусловленные формированием предкристаллизационного состояния, что подтверждается сужением «галло» на рентгенограмме продукта тепловлажностной обработки диатомита, кроме того, плотность продукта увеличивается до 2370 кг/м<sup>3</sup>, т.е. в процессе тепловлажностной обработки проявляется гидротермальное модифицирование диатомита, которое обеспечивает увеличение его реакционной способности на 10-15 %, что может быть одновременно связано и с «вымыванием» из

естественных пор диатомита аморфных составляющих породы и их растворением. Процессы растворения диатомита подтверждаются и результатами измерения рН водной вытяжки диатомита после тепловлажностной обработки, рН снижается от 8,5 до 7,4.

Измерение рН водных суспензий сырьевых материалов после их тепловлажностной обработки показывает, что все исходные – природные и техногенные материалы подвергаются воздействию тепловлажностной обработки в различной степени. Волластонит, кварцевый песок, диатомит и микрокремнезем снижают щелочную реакцию жидкой фазы, а нефелиновый шлам и антофиллит-асбест увеличивают рН среды, что обусловлено декатионированием в раствор нефелинового шлама калия и натрия, у асбеста - магния.

Данные измерения рН позволяют рассчитать показатели растворимости исследуемых материалов и распределить их в ряд:

*Асбест (2,6) < Волластонит (3,9) < Нефелиновый шлам (4,6) < Кв. песок (8,0) < Микрокремнезем (9,7) < Диатомит (11,5).*

Качественно протекающие процессы гидротермального формирования фазового состава известково-кремнеземистых вяжущих (ИКВ) определяют функциональные свойства цементирующей связки термосиликатного изделия. Для достижения повышенных значений прочности и термостойкости изделий необходимо обеспечивать синтез низкоосновных гидросиликатов кальция, определяемый физико-химическими процессами взаимодействия извести и кремнезема в условиях тепловлажностной обработки и зависящий от природы, химико-минералогического состава и свойств кремнеземистого компонента, соотношения  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  в известково-кремнеземистом вяжущем, степени дисперсности компонентов вяжущего и режима тепловлажностной обработки.

При проведении исследований изучались известково-кремнеземистые вяжущие, в которых в качестве кремнеземистого компонента вяжущего использовались наиболее реакционноспособные диатомит (ИДВ), микрокремнезем (ИМВ) и (для сравнения) высушенный тонкодисперсный песчаный шлам (ИПВ). Компонентный состав известково-кремнеземистых вяжущих рассчитывался с учетом данных активности извести по  $\text{CaO}$  и валового содержания кремнезема в кварцевом песке, диатомите и микрокремнеземе при различных соотношениях в них  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ , изменяющихся от 1,2 до 0,9 и 0,7.

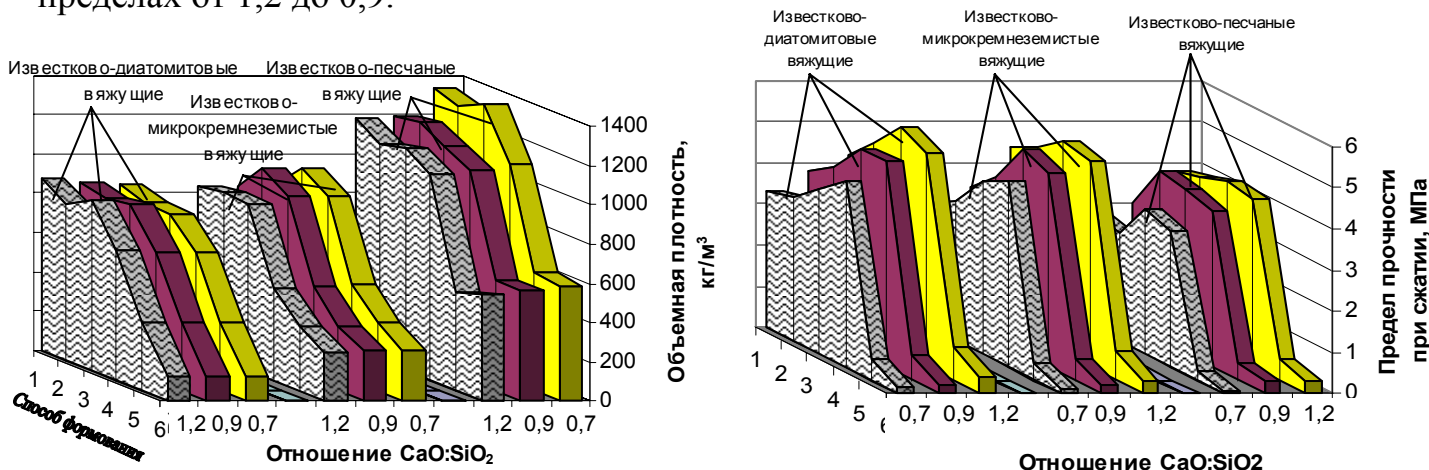
Физико-химические процессы гидротермального синтеза соединений протекают не одинаково в различных по плотности известково-кремнеземистых изделиях. Для формирования различных по плотности образцов важным является выбор способа, условий формования и уплотнения изделий. Образцы на основе вяжущих формовались различными способами: прессованием при давлении 0,2 МПа, вибропрессованием (масса пригруза составляла 100 г), литьем при уплотнении вибрированием, литьем поризованных воздухововлечением масс, газо- и пеновспученных масс; выдерживались в условиях воздушно-сухой среды и подвергались тепловлажностной обработке в заводских условиях при изотермической выдержке в течение 6 и 8 часов при температуре 174 °С и давлении 0,8 МПа.

Наибольшей плотностью (1100-1350 кг/м<sup>3</sup>) после тепловлажностной обработки характеризуются изделия на основе кварцевого песка, при этом они имеют

минимальные значения прочности (3-4,5 МПа), обусловленные как низкой реакционной способностью кварцевого песка, так и недостаточным уплотнением смеси при оформлении образцов, рис. 2.

Для всех образцов на основе известково-кремнеземистых вяжущих прочность при сжатии зависит от соотношения  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  и чем выше степень насыщения вяжущего известью в исследуемых пределах, тем выше прочность образцов.

В образцах на основе известково-кремнеземистых вяжущих с использованием высокорекреакционных форм кремнезема наиболее предпочтительными являются соотношения  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ , изменяющиеся в пределах от 1,2 до 0,9.



1-прессование, 2-вибропрессование, 3-литье (вибрирование), 4-литье (поризованные воздухововлечением), 5-литье (газовспучивание), 6-литье (пеноспучивание)

Рисунок 2 – Зависимость объемной плотности и прочности образцов (после ТВО) на основе известково-кремнеземистых вяжущих от вида кремнеземистого компонента, соотношения  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ , способов формования и уплотнения изделий

Отличительной особенностью гидротермального фазообразования в известково-кремнеземистых вяжущих на основе кварцевого песка при любом отношении  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  является синтез высокоосновных гидросиликатов кальция  $\text{C}_2\text{SH}$  (А) и  $\text{CSH}$  (II); что обусловлено низкой активностью дисперсного кварцевого песка; с использованием высокорекреакционного микрокремнезема в вяжущем активизируется дополнительно синтез низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитовой группы. В образцах на основе известково-диатомитового вяжущего преимущественно осуществляется синтез низкоосновного гидросиликата кальция  $\text{CSH}$  (I) и тоберморита. Следует заметить, что во всех образцах методом рационального химического анализа (этиленгликолевый метод) установлено наличие свободного оксида кальция в количестве 5-7 % (известково-песчаные вяжущие), 1,78-2,5 % (известково-микрокремнеземистые вяжущие) и 1,2 % (известково-диатомитовые вяжущие при 6-ти часовой изотермической выдержке), причем с увеличением отношения  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  содержание свободного оксида кальция увеличивается. В образцах на основе известково-диатомитового вяжущего, запаренных по режиму 2-8 2,5 час свободного оксида кальция не обнаружено.

Последующая термическая обработка образцов на основе известково-кремнеземистых вяжущих при нагревании до температуры 800 °С приводит к

снижению прочности на 20 – 46 %, возможно это связано с условиями хранения образцов и наличием в них свободного оксида кальция. На рентгенограммах образцов, обожженных при температуре 800 °С, фиксируются переходы CSH (II) в двухкальциевый силикат,  $C_2SH$  (A) в  $\beta$ - $C_2S$ , отмечается образование вторичного волластонита.

Таким образом, по результатам исследований установлено, что наиболее приемлемое сочетание значений объемной плотности (650-850 кг/м<sup>3</sup>) и прочности при сжатии (4-5,5 МПа), а также фазового состава получено для образцов на основе известково-диатомитовых вяжущих, сформованных из смесей по литевой технологии вибрированием, поризованных воздухововлечением масс и прессованных образцов.

**В четвертой главе (*Формирование фазового состава, структуры и свойств термостойких материалов на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим при тепловлажностной и термической обработке*)** приводятся результаты исследований по формированию микроструктуры, фазового состава и функциональных свойств термосиликатных изделий на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим.

Задача повышения прочности и термостойкости изделий на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим на данном этапе исследований решается подбором оптимального количества и дисперсности волластонитового заполнителя в составе силикатных масс; изучения влияния добавок белитсодержащего состава и микрокремнезема на фазовый состав и эксплуатационные свойства термостойких изделий; режима тепловлажностной обработки.

Эксплуатационные свойства термостойкого силикатного камня на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим (плотность, прочность, термостойкость при нагреве и действии алюминиевого расплава), полученного из полидисперсных сырьевых смесей, обеспечиваются как свойствами цементирующей связки, так и заполнителя.

Игольчатая форма волластонитового заполнителя определяет его применение в качестве армирующего компонента при получении композиционных материалов, в особенности при замене асбеста, что позволяет увеличить стойкость изделий к механическому разрушению и термическому воздействию. Эффективность армирования цементирующей матрицы игольчатыми формами заполнителя зависит от его объемного содержания в силикатной массе и от прочности сцепления заполнителя с цементирующей матрицей, т.е. важными показателями являются соотношение длины к диаметру игольчатых частиц и химическое сродство матрицы и заполнителя. В полидисперсном порошке волластонита присутствуют нерасщепленные агрегаты зерен волластонита, имеющие неизометрические игольчатого габитуса иглы длиной 20 - 200 и толщиной от 2 до 10 мкм., частицы призматической формы длиной от 50 до 100 и толщиной 10-50 мкм, т.е. отношение L/D в полидисперсном порошке волластонита изменяется от 2 до 20. Воксил 75 (по результатам определения гранулометрического состава методом послойной седиментации) содержит преимущественно частицы длиной 75 мкм (60,92 %) и диаметром от 1-3 мкм до 60 мкм, т.е. отношение L/D изменяется от 1,2 до 25-75.

Для определения оптимального содержания волластонита в составе силикатных материалов составлены композиции, содержащие от 10 до 60 % волластонитового заполнителя в виде полидисперсного порошка и концентрата Воксил 75.

Объемная плотность образцов на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим после тепловлажностной обработки закономерно растет с увеличением содержания заполнителя, причем плотность изделий на основе более дисперсного концентрата несколько больше, чем при использовании полидисперсного порошка. Зависимость пределов прочности при сжатии и при изгибе запаренных образцов имеет экстремальный характер, определяющий оптимальное содержание волластонитового заполнителя в силикатной массе 35-40 %.

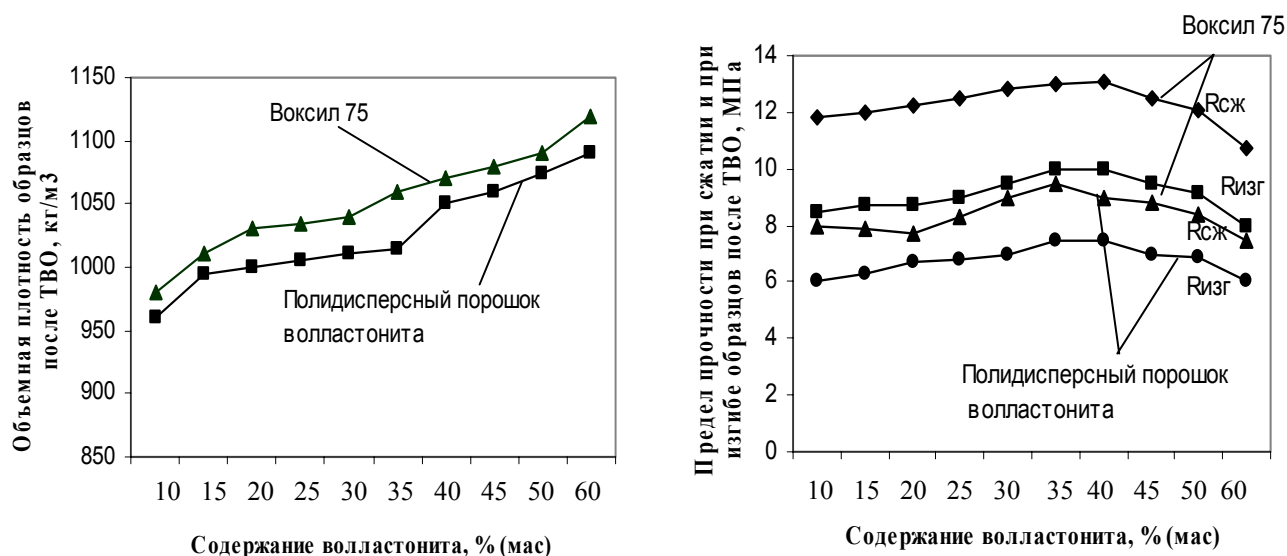


Рисунок 3 – Зависимость объемной плотности и прочностных характеристик образцов после тепловлажностной обработки от содержания волластонитового заполнителя в составе силикатных масс

Дальнейшее увеличение содержания волластонита в составе силикатной массы более 40 % приводит к снижению прочностных характеристик образцов из-за образования большего числа прямых контактов между частицами заполнителя. Следует отметить, что значения пределов прочности при сжатии и при изгибе образцов довольно близки, что свидетельствует о хорошем армирующем эффекте заполнителя.

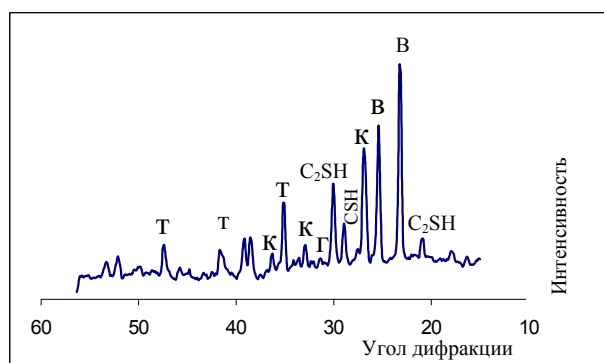
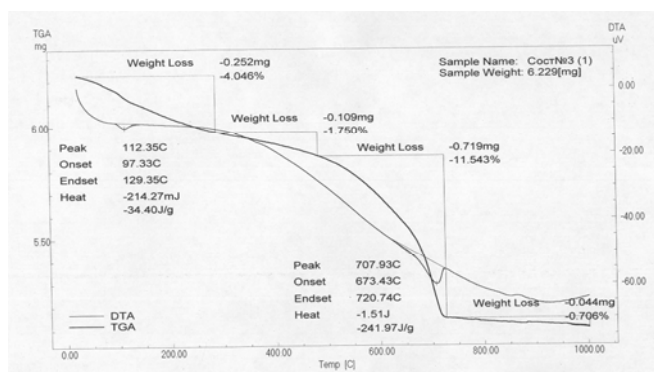
Введение в состав композиций на основе волластонита с известково-кремнеземистым вяжущим белитсодержащей добавки (состав ДН-2) активизирует (за счет имеющегося в составе нефелинового шлама двухкальциевого силиката) процессы гидротермального синтеза высокоосновных гидросиликатов кальция, являющихся стабильными при высоких начальных концентрациях извести в жидкой фазе, которые затем переходят в низкоосновные гидросиликаты кальция с выделением извести в раствор, табл. 4. Эти процессы ускоряют синтез низкоосновных гидросиликатов кальция при взаимодействии извести и диатомита и приводят к значительному упрочнению образцов.



Таблица 3 – Компонентный состав силикатных масс на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим

Компоненты силикатной массы	Условные обозначения и содержание компонентов в силикатных массах, % (мас)			
	Состав Д-1	Состав ДН-2	Состав ДМ-3	Состав ДНМ-4
Известь	31,25	26,25	31,25	26,25
Диатомит	31,25	31,25	26,25	26,25
Волластонит	32,5	32,5	32,5	32,5
Полуводный гипс	5	5	5	5
Нефелиновый шлам	-	5	-	5
Микрокремнезем	-	-	5	5

В силикатных образцах состава ДН-2 с использованием нефелинового шлама рентгенографически обнаружено наличие гидрогранатов ( $d$ , нм = 0.272, 0.279).



Условные обозначения к рисунку: В-волластонит, К-ксонотлит, Т-тоберморит

Рисунок 4 – Термограмма образца термостойкого материала состава ДН-2

Рисунок 5 – Рентгенограмма образца термостойкого материала состава ДН-2

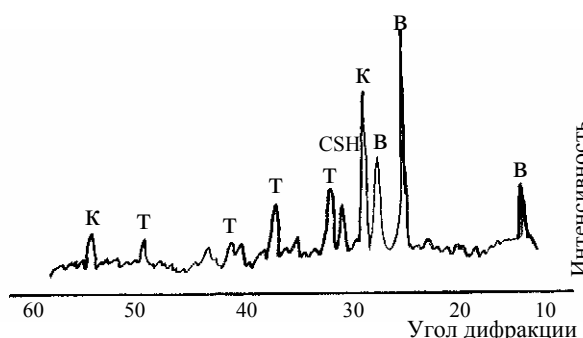
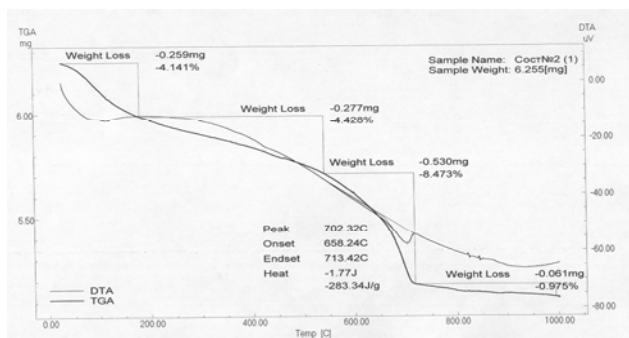


Рисунок 6 – Термограмма образца термостойкого материала состава ДМ-3

Рисунок 7 – Рентгенограмма образца термостойкого материала состава ДМ-3

По данным комплексного термического (рис. 6) и рентгенофазового (рис. 7) методов анализа, установлено, что добавка в силикатную массу высокореакционного микрокремнезема (состав ДМ-3) способствует образованию большего количества (на 10-15 %) гелеобразных форм гидросиликатов кальция тоберморитовой группы (табл. 4), которые прочно скрепляют игольчатые частицы волластонитово-

го заполнителя, кроме того, высокодисперсные частицы микрокремнезема заполняют межзерновое пространство силикатного камня, уплотняя и упрочняя его.

Таблица 4 – Результаты расшифровки термограмм образцов на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим после тепловлажностной обработки

Гидросиликат кальция	Температурный интервал, °С	Потери массы, %		Количество гидросиликата кальция, %	
		Чистого гидросиликата кальция	По кривым ТГА	На сухую смесь	На обводненную смесь
<b>СОСТАВ Д-1</b>					
<b>C<sub>2</sub>SH</b>	(-) 410-540	9,47	1,325	15,43	15,63
<b>CSH (I)</b>	(-) 200-700	13,43	8,974	19,19	21,06
<b>4CaO5SiO<sub>2</sub>5H<sub>2</sub>O</b>	(-) 240-280	14,65	1,325	9,28	9,41
<b>СОСТАВ ДН-2</b>					
<b>C<sub>2</sub>SH</b>	(-) 410-540	9,47	2,126	16,97	36,07
<b>CSH (I)</b>	(-) 200-700	13,43	13,293	56,05	61,05
<b>4CaO5SiO<sub>2</sub>5H<sub>2</sub>O</b>	(-) 240-280	14,65	1,081	1,64	1,77
<b>СОСТАВ ДМ-3</b>					
<b>C<sub>2</sub>SH</b>	(-) 410-540	9,47	1,857	9,5	9,68
<b>CSH (I)</b>	(-) 200-700	13,43	12,901	28,1	35
<b>4CaO5SiO<sub>2</sub>5H<sub>2</sub>O</b>	(-) 240-280	14,65	1,404	23,2	24,8
<b>СОСТАВ ДНМ-4</b>					
<b>C<sub>2</sub>SH</b>	(-) 410-540	9,47	0,782	2,65	4,49
<b>CSH (I)</b>	(-) 200-700	13,43	12,534	53,03	60,59
<b>4CaO5SiO<sub>2</sub>5H<sub>2</sub>O</b>	(-) 240-280	14,65	0,353	1,22	1,16

Введение комплексной добавки нефелинового шлама и микрокремнезема способствует повышению прочности и термостойкости изделий за счет дополнительного образования волластонитоподобных гидросиликатов кальция более высокой степени насыщения оксидами кальция и кремния (окенит, ксонотлит, тоберморит), которые при последующей термической обработке до 800 °С дегидратируются с образованием вторичного волластонита, (рис. 8), образуя силикатный камень с высокой степенью химического сродства: волластонит связки – волластонит заполнитель.

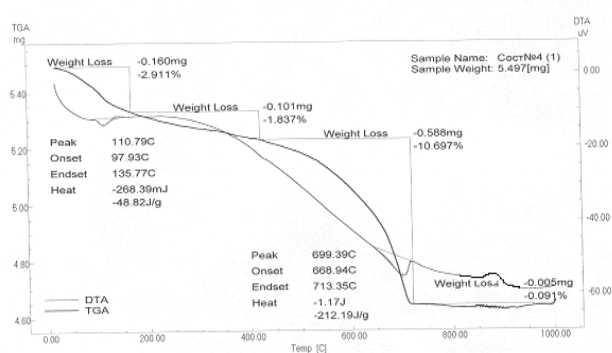


Рисунок 8 – Термограмма образца термостойкого материала состава ДНМ-4

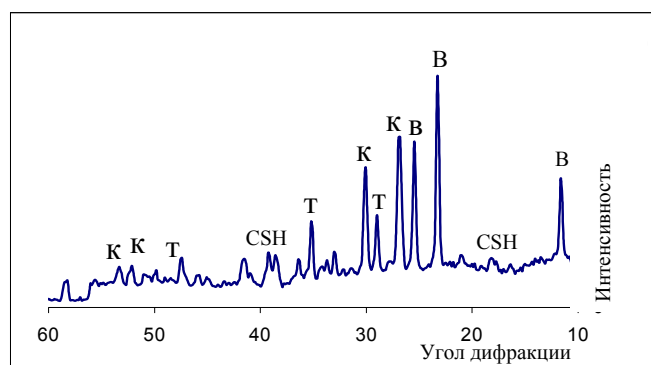
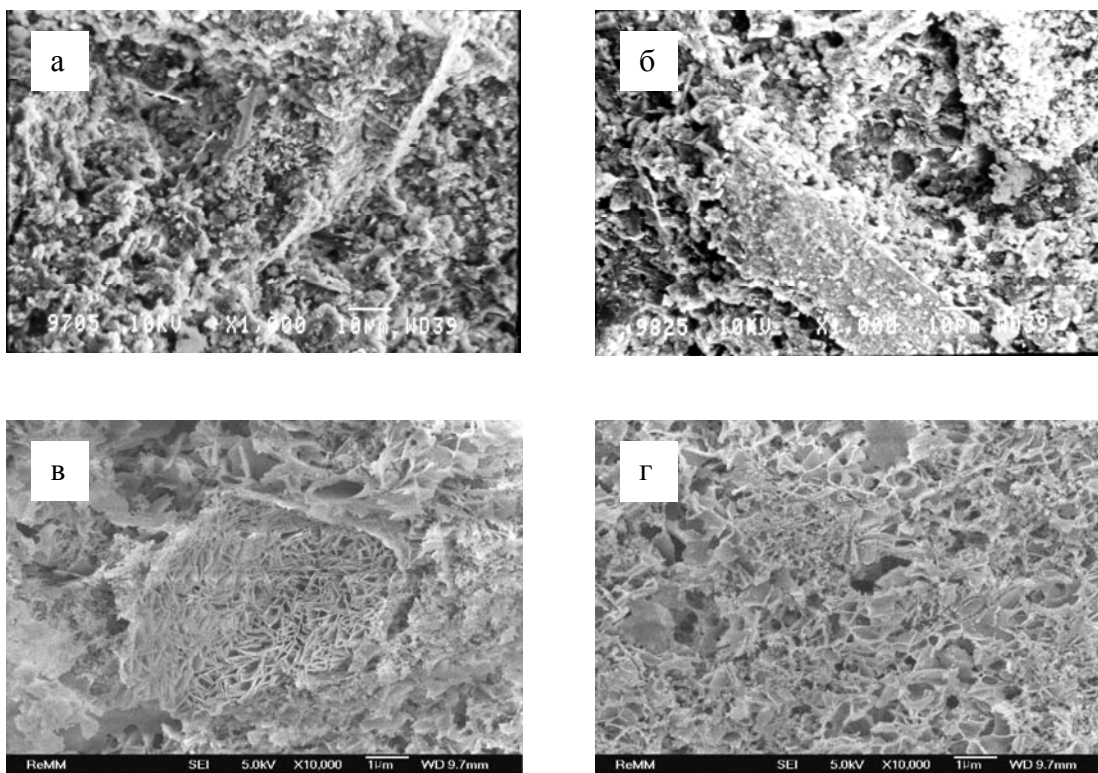


Рисунок 9 – Рентгенограмма образца термостойкого материала состава ДНМ-4

На термограмме (рис. 8) отчетливо просматривается экзотермический эффект в температурном интервале 850-900 °С, обусловленный кристаллизацией вторичного волластонита.

Микроструктура образцов на основе композиций волластонита с известково-кремнеземистым вяжущим и добавками нефелинового шлама и микрокремнезема (состав массы ДНМ-4) после тепловлажностной обработки, рис. 10а представлена переплетением хаотично распределенных иглообразных частиц длиной от 2 до 10 мкм. Иглы скреплены гидросиликатной связкой. Поры в материале располагаются довольно равномерно, имеют размеры преимущественно менее 5 мкм и «прошиты» игольчатыми кристаллами. На рис 10б в центре микрофотографии находится частица или сросток кристаллов волластонитового заполнителя, поверхность которого покрыта плотным слоем гидратных новообразований с невысокой степенью закристаллизованности. Размеры пор составляют менее 10 мкм и структура довольно плотная из-за большого количества гидратных новообразований.



а, б) после тепловлажностной обработки (x1000)

в, г) после тепловлажностной и термической обработки (x10000)

Рисунок 10 – Микрофотографии образцов состава ДНМ-4

В процессе термической обработки при температуре 800 °С запаренных образцов, рис. 10в происходит интенсивная дегидратация гидросиликатов кальция и формирование мелкопористой (размеры пор значительно менее 1 мкм) и хорошо закристаллизованной структуры. Основу структуры составляют хаотично переплетенные игольчатые кристаллы вторичного волластонита длиной до 2 мкм, проросшие по всему объему из силикатной связки и прочно с ней скрепленные. Микроструктура термообработанного при 800 °С образца, рис. 10г отличается равномерным распределением в объеме образца кристаллов (преимущественно игольчатой

формы) вторичного волластонита, их срастанием и формированием мелкопористой прочно сцементированной структуры. Образцы силикатных материалов на основе композиций волластонита и известково-кремнеземистого вяжущего испытывались на термостойкость при температурах 800 и 1000 °С в режиме нагрев-воздух и при температуре 800 °С в режиме алюминиевый расплав-воздух. Результаты показывают высокую термостойкость более 30 теплосмен без проявления усадки и разрушения образцов. Остаточная прочность образцов после испытания на термостойкость составила 45-55 %. При многократном погружении исследуемых образцов в алюминиевый расплав налипания расплава и остекловывания поверхности не обнаружено. Поверхность образцов при погружении в расплав не смачивается им, краевой угол смачивания определенный по методу лежащей капли составил 100-150 град.

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Композиции на основе дисперсного волластонита (50-80 мкм) и известково-диатомитового вяжущего обеспечивают получение термостойких материалов различной плотности по двухстадийной технологии - тепловлажностная обработка ( $t = 175$  °С,  $P = 0,8$  МПа) на первой стадии и термическая обработка до 800 °С на второй стадии.
2. Прочность изделий на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим на стадии гидротермального синтеза обеспечивается направленным фазообразованием низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH (I),  $C_6S_6H$  на поверхности кристаллов волластонитового заполнителя, что усиливает сцепление цементирующей связки с заполнителем.
3. Прочность изделий на основе композиции волластонита с известково-диатомитовым вяжущим на стадии термической обработки обусловлена интенсивно протекающими процессами дегидроксилирования гидратных соединений в цементирующей связке с образованием вторичного волластонита без значительных изменений объема.
4. Содержание дисперсного волластонита (50-80 мкм) в количестве 35-40 % в составе силикатной массы обеспечивает возможность получения изделий различной плотности, достижения высоких значений прочностных характеристик при сжатии и при изгибе, термической стойкости, как в режиме воздух-воздух, так и в режиме алюминиевый расплав-воздух при нагреве при 800°С. При увеличении содержания волластонита в составе силикатных масс более 40 % происходят изменения в структуре изделия за счет увеличения числа контактов частиц заполнителя между собой, что приводит к снижению прочности изделия. Причем значения предела прочности при сжатии и при изгибе волластонитсодержащих изделий близки по своим значениям ( $R_{сж} = 14$  МПа,  $R_{изг} = 11,6$  МПа), что свидетельствует о выраженном армирующем эффекте волластонита.
5. Увеличение прочности изделий на основе известково-диатомитовых вяжущих достигается при соотношениях  $CaO:SiO_2$ , изменяющихся в пределах от 1,2 до 0,9, что обеспечивает более полное взаимодействие извести и кремнезема в процессе тепловлажностной обработки, за счет повышенной реакционной способности диатомита.
6. Белитсодержащая добавка (нефелиновый шлак) в количестве 5 % обеспечивает увеличение прочности изделий после тепловлажностной обработки на 35-40 %, за счет активированного твердения  $\beta-C_2S$  нефелинового шлака в присутствии извести, с образованием высокоосновных гидросиликатов кальция  $C_2SH$  (A) и  $C_2SH$  (C), с последующим переходом их в низкоосновные гидросиликаты кальция, кроме того, установлено образование гидрогранатов.
7. Увеличение прочности силикатных систем с добавлением микрокремнезема на 10-15 %, обусловлено его высокой дисперсностью – частицы микрокремнезема располагаются в межзерновом пространстве силикатного камня, частично заполняют более крупные поры, уплотняя и упрочняя изделие, формируют мелкопористую структуру в изделии. Высокая реакционная активность микрокремнезема по отношению к гидроксиду кальция способствует образова-

нию большего количества гелеобразных форм гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, которые прочно связывают игольчатые кристаллы волластонита и при последующей термической обработке трансформируются в волластонит.

8. Совместное введение добавок белитсодержащего шлама и микрокремнезема до 5 % в композицию волластонита с известково-диатомитовым вяжущим способствует повышению прочности и термостойкости изделий за счет дополнительного образования волластонитоподобных гидросиликатов кальция с более высокой степенью насыщения оксидами кальция и кремния (окенит, ксонотлит), которые дегидратируют при температурах 700-800 °С, образуя силикатный камень с высокой степенью химического сродства: волластонит связки - волластонит наполнитель.
9. Плотности термостойких материалов на основе композиций волластонита с известково-диатомитовым вяжущим на уровне 600-1000 кг/м<sup>3</sup> обеспечиваются поризацией силикатных масс воздухововлечением при интенсивном перемешивании, более высокие плотности изделий 1000-1500 кг/м<sup>3</sup> достигаются прессованием силикатных масс до 0,5 МПа.
10. Изготовление пористых термостойких материалов на основе композиций волластонита с известково-кремнеземистым вяжущим проводится путем смешения компонентов силикатной массы с В/Т = 0,9 при интенсивном перемешивании массы в высокоскоростных мешалках со специальными лопастями с последующим литьем изделий в разъемные механические формы или полусухим прессованием при минимальном давлении до 1 МПа.
11. Термостойкие материалы предложенных составов на основе композиции волластонита с известково-диатомитовым вяжущим имеют термостойкость в 10-20 раз выше асбестсодержащих термосиликатных материалов и высокую устойчивость к действию алюминиевого расплава (Краевой угол смачивания капли алюминиевого расплава на поверхности изделия составляет 100-150 град).

#### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Верещагин, В.И. Технологические исследования нетрадиционного кремнеземистого сырья / В.И. Верещагин, В.Н. Смирнская, С.А. Антипина, И.А. Гавриленко // Проблемы геологии и освоения недр: труды VI научного симпозиума им. академика М.А. Усова. – Томск, 2002. - С. 519 – 520.

2. Антипина, С.А. О возможности получения ячеистых бетонов с использованием нефелинового шлама. / С.А. Антипина, О.Е. Ильинская, В.Н. Смирнская. // Проблемы геологии и освоения недр: труды VIII научного симпозиума им. академика М.А. Усова. - Томск, 2002.- С. 848 - 850.

3. Смирнская, В.Н. Исследование волластонитового сырья для технологии термосиликатных изделий / В.Н. Смирнская, С.А. Антипина // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: материалы II Всероссийской научной конференции. – Томск, 2002. – С. 151 – 153.

4. Антипина, С.А., Исследование взаимодействия природного цеолита со щелочами. / С.А. Антипина, Н.П. Петренко, Е.С. Шуваева. // Проблемы геологии и освоения недр: труды VIII научного симпозиума им. академика М.А. Усова. - Томск, 2002. - С. 846 - 848.

5. Антипина, С.А. Исследование поведения диатомита при термической обработке при производстве теплоизоляционных материалов. / С.А. Антипина, Л.А. Ларкина, И.Б. Пушкарева. // Проблемы геологии и освоения недр: труды VIII научного симпозиума им. академика М.А. Усова. - Томск, 2002. - С. 850 - 852.

6. Смирнская, В.Н. Волластонит – эффективный наполнитель плотных силикатных масс. / В.Н. Смирнская, С.А. Антипина, Н.А. Карташова // Получение и свойства полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент: труды Российской научно-практической конференции. - Томск, 2003. - С. 106 – 107.

7. Антипина, С.А. Подбор составов термосиликатных масс с использованием волластонита. / С.А. Антипина, Н.А. Карташова // Проблемы геологии и освоения недр: труды VII научного симпозиума им. академика М.А. Усова. – Томск, 2003. – С. 782 - 783.

8. Смирнская, В.Н. Улучшение свойств силикатных строительных материалов на известково-кремнеземистом вяжущем с добавлением волластонита / В.Н. Смирнская, В.И. Вереща-

гин, **С.А. Антипина** // Известия Томского политехнического университета. - 2003. - №5. - С. 65 - 66.

9. Смиренская, В.Н. Составы и технология термосиликатных изделий с применением волластонитовых пород. / В.Н. Смиренская, В.И. Верещагин, В.Н. Гурина, **С.А. Антипина**. // Наука, технология и производство силикатных материалов - настоящие и будущее: труды международной научно-практической конференции. - М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. - С. 220 - 227.

10. Верещагин, В.И. Пористые термосиликатные материалы на основе волластонита. / В.И. Верещагин, В.Н. Смиренская, **С.А. Антипина**, Н.В. Лучинина. // Строительство и образование: Уральская научно-практическая конференция. - Екатеринбург, 2003. - С. 17.

11. **Антипина, С.А.** Исследование и оценка качества нефелинового шлама для получения теплоизоляционных материалов. / С.А. Антипина, О.Е. Ильинская, В.Н. Смиренская. // Современная техника и технологии: труды 10-й юбилейной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. - Томск, 2004. - С. 18 - 19.

12. Смиренская, В.Н. Ячеистый теплоизоляционный материал с использованием золы-уноса. / В.Н. Смиренская, **С.А. Антипина**, Р.Г. Долотова // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады IV Всероссийской научно-практической конференции. - Бийск, 2004. - С. 40 - 44.

13. **Антипина, С.А.** Нефелиновый шлам как активная добавка в составе теплоизоляционных материалов // С.А. Антипина, В.Н. Смиренская. / 61-я научно-техническая конференция НГАСУ (СИБСТРИН): тезисы докладов. - Новосибирск, 2004. - С. 67 - 68.

14. **Антипина, С.А.** Волластонит - перспективное сырье для производства силикатных изделий. / С.А. Антипина, В.Н. Смиренская, Р.Г. Долотова. // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады IV Всероссийской научно-практической конференции. - Бийск, 2004. - С. 44 - 47.

15. Верещагин, В.И. Термосиликатные материалы на основе известково-кремнеземистого вяжущего и природного волластонита. / В.И. Верещагин, В.Н. Смиренская, **С.А. Антипина**, Ю.П. Костырев, В.Г. Калугин // Новые огнеупоры. - 2004. - № 10. - С. 93 - 98.

16. **Антипина, С.А.** Роль волластонита в формировании структуры газосиликата. / С.А. Антипина, В.Н. Смиренская. // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: материалы III Всероссийской научной конференции. - Томск, 2004. - С. 6 - 8.

17. Смиренская, В.Н. Исследование реакционной способности кремнеземистого сырья в составе силикатных масс // В.Н. Смиренская, **С.А. Антипина**. / Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ): международная научная конференция. - Волгоград, 2004. - С. 17.

18. **Антипина С.А.**, Особенности поведения диатомита при воздействии температурной обработки в производстве силикатных изделий. / С.А. Антипина, В.Н. Смиренская, В.И. Верещагин // Техника и технология силикатов. - 2004. - № 4. - С. 2 - 7.

19. **Антипина, С.А.** Исследование поведения диатомита при нагревании при термической обработке при производстве термоизоляционного материала. / С.А. Антипина, В.Н. Смиренская. / Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: материалы III Всероссийской научной конференции. - Томск, 2004. - С. 5 - 6.

20. **Антипина, С.А.** Термосиликатный материал для алюминиевой промышленности. / С.А. Антипина, В.Н. Смиренская. // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: доклады V Всероссийской научно-практической конференции. - Белокураха, 2005. - С. 72 - 76.

21. Авт. свид. № 2258682 Российская Федерация, МКИ С 04 В 28/18/(С 04 В 28/18, 14:38), 111:20. Шихта для изготовления термосиликатного материала / В.И. Верещагин, В.Н. Смиренская, **С.А. Антипина**. - Опубл. 20.08.2005.