

К. т. н. Р. Ю. Попов, А. С. Самсонова (✉), к. т. н. Е. М. Дятлова,
к. т. н. Е. О. Богдан, к. т. н. О. А. Сергиевич, О. М. Ревенько

Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Республика Беларусь

УДК 666.3:549.642.41]:628.4.038

СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗВЕСТИ

Разработаны составы керамических масс для получения волластонитсодержащей керамики с применением кальцийсодержащих отходов производства извести. Опытные образцы синтезированы на основе отходов в виде циклонной пыли, образующейся при производстве извести и мела. Определены условия и возможность применения кальцийсодержащих отходов для получения волластонитсодержащей керамики, установлено их влияние на процессы спекания и фазообразования, показана возможность формирования требуемой кристаллической фазы при более низких температурах обжига, определены физико-химические характеристики, установлена взаимосвязь между показателями физико-технических и теплофизических свойств и температурой обжига. Результаты исследований могут быть использованы для производства керамических изделий на основе волластонита с использованием природного и техногенного сырья.

Ключевые слова: волластонит, техническая керамика, ТКЛР, термостойкость, огнеупорность.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наметилась устойчивая тенденция расширения спроса на алюминиевую продукцию, вызванная общим ростом экономики во всех отраслях промышленности.

Изготовление изделий из алюминия методом литья включает заливку расплавленного металла в форму, затвердевание и извлечение отливки из формы. Назначение литниковой системы (в том числе прибылей) заключается в обеспечении заполнения формы расплавом и в подпитке кристаллизирующейся отливки, когда в ней происходят усадка, удаление газов, примесей и шлака. При этом металл в прибыльной части должен поддерживаться в жидком состоянии более длительное время, чем в отливке. Для гарантированного удержания тепла и более длительного сохранения расплава в жидком состоянии в прибыльной части отливки предлагается использование экзотермических и теплоизоляционных материалов с низкой теплопроводностью для изолирования расплава от контакта с формой. В этом случае необходимый объем прибыльной

части снижается до 10–30 % объема отливки, в то время как при использовании металлических кокилей он может составлять 50 %.

Перспективность использования керамики для изготовления литейных форм обусловлена исключительным многообразием ее свойств по сравнению с другими типами материалов, доступностью сырья, низкой энергоемкостью технологий, а также долговечностью керамических конструкций в агрессивных средах. Выбор соответствующего огнеупорного материала определяют такие свойства, как термостойкость, тепловое расширение при нагреве и химическая инертность по отношению к заливаемому металлу. В качестве огнеупорных материалов для изготовления керамических форм используют оксиды, силикаты, глиноземы, силициды, карбиды, бориды, нитриды и интерметаллические соединения [1].

Анализ информационных данных свидетельствует, что наиболее перспективными керамическими огнеупорными материалами для литья алюминия и его сплавов являются изделия на основе силикатов, а именно волластонита, который имеет ряд преимуществ (химически инертен к расплаву алюминия и его сплавов, имеет небольшую плотность, высокую пористость, низкую теплопроводность — 0,3–0,5 Вт/(м·К), высокую термо- и шлакоустойчивость), что в итоге позволяет получить в таких формах более 1000 отливок.



А. С. Самсонова
E-mail: aleksasha.samsonova97@mail.ru

В настоящее время в Республике Беларусь существует ряд предприятий (Минский завод автоматических линий имени П. М. Машерова, Белшина, Минский моторный завод и др.), деятельность которых направлена на литье металла в кокиль с использованием в качестве прибыльной части керамического огнеупорного материала. Огнеупорные волластонитовые изделия, которые в основном закупают за границей (преимущественно в России и Италии), имеют высокую стоимость. Поэтому разработка отечественных волластонитсодержащих огнеупоров является актуальной и коммерчески выгодной задачей.

Волластонитовая керамика, как правило, производится на основе чистого волластонита, но поскольку в Республике Беларусь такое сырье отсутствует, представляет интерес синтез такой керамики с использованием других кальций- и кремнеземсодержащих компонентов. Ранее в БГУ были проведены исследования по получению волластонитовой керамики на основе мела, извести, кварцевого песка, маршаллита с небольшими добавками огнеупорной пластичной глины [2, 3].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырьевых материалов для изготовления опытных образцов использовали отходы в виде циклонной пыли, образующиеся при производстве извести и мела на РУП «Климовичский известковый завод», пылевидный кварц (маршаллит) марки А (ГОСТ 9077-82), огнеупорную углистую глину Латненского месторождения (г. Семилуки Воронежской области, ТУ 6-09-5335-88).

Циклонная известковая пыль представляет собой тонкодисперсную серую мучнистую массу. Насыпная плотность отхода 1370 кг/м³, влажность 1,36 %, остаток на сите № 0063 — 0,28 %, потери при прокаливании 4,3 %.

Маршаллит представляет собой природный пылевидный кварцевый материал (горная мука, кварцевый мелит, пылевидный кремнезем) от серовато-серого до белого цвета. Потери при прокаливании маршаллита 0,55–1,42 %. Маршаллит отличается высокой дисперсностью и низким содержанием оксидов железа. Преобладающей фракцией (>80 %) являются зерна меньше 0,01 мм. Объем пустот в природном маршаллите достигает 60 %. Удельная поверхность 11300–15000 см²/г, огнеупорность 1650–1710 °С.

Маршаллит легко поддается обогащению отмучиванием и воздушной сепарацией с выделением мономинеральных фракций и одновременным снижением содержания Fe₂O₃ до 0,02 %. Иногда маршаллит получают искусственно методом помола кварцевого песка. Применение маршаллита основано на его химическом составе, приближающемся к составу кварца, и высокой дисперсности при низком содержании оксидов железа [4].

Глина Латненского месторождения — огнеупорная глина, местами пластичная, местами малопластичная. По цвету ее частицы светло- и темно-серые до углистых, тонкодисперсные (частиц менее 0,001 мм — от 50 до 70 %, содержание песчаной фракции незначительное). Основная минеральная слагающая — каолинит, но иногда встречается гидрослюда. Эта глина используется для производства огнеупоров и в фарфорофаянсовой промышленности для изготовления капселей, фасонных камней и других изделий для печей. Интервал спекания глины велик — около 650 °С, остаток на сите № 0063 2,9 %, влажность составляет 5,6 % [2]. Латненская глина благодаря высокой пластичности позволяет значительно улучшить формовочные свойства масс при изготовлении изделий и применять все виды формования (от полусухого прессования до литья). Наличие углистых примесей в глине способствует поризации структуры огнеупоров при сохранении достаточных прочностных характеристик, что очень важно при их применении в кокильном литье алюминиевых сплавов. Химический состав сырьевых материалов для изготовления опытных образцов представлен в табл. 1.

Опытные образцы изготавливали полусухим прессованием. Подготовленные сырьевые компоненты измельчали до остатка на сите № 05 1–2 %, взвешивали в необходимом количестве, перемешивали и для лучшего усреднения массы помещали в планетарную мельницу РМ-100 фирмы Retsch (Германия) на 20 мин. Приготовленную смесь увлажняли до влажности 6–8 %, затем готовый пресс-порошок вылеживался в течение 1 сут для усреднения по составу и влажности. Образцы формовали на гидравлическом прессе при давлении 20–25 МПа. Далее проводили сушку образцов в сушильном шкафу при (100±10) °С в течение 2 ч. После чего осуществляли однократный обжиг в электрической печи при 1100, 1150, 1200 и 1250 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч (скорость подъема темпера-

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов

Компонент	Содержание оксидов, мас. %									Δt _{прк} , %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
Известковая пыль	5,93	1,68	—	—	0,40	85,17	0,18	1,76	—	4,88
Маршаллит	99,62	0,20	—	0,05	0,03	0,05	—	—	—	0,05
Глина латненская	53,14	31,18	1,58	—	0,9	1,07	0,09	—	0,83	10,2

туры в процессе обжига 200–250 °С/ч). Образцы охлаждали в течение 1 сут.

Для определения кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения использовали методы насыщения и гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409). Предел прочности при сжатии синтезированных материалов определяли по стандартной методике согласно ГОСТ 4071.2. ТКЛР определяли на кварцевом dilatометре системы ГИС, а также электронном dilatометре DIL-402 фирмы Netzsch (Германия) по методике ГОСТ 27180. Термостойкость (ТУ РБ 02071837-002-96) — это способность керамического изделия выдерживать без разрушения резкие смены температуры. Показателем огнеупорности (ГОСТ 4069) является температура, при которой образец испытуемого материала в форме усеченной пирамиды под влиянием собственного веса деформируется настолько, что его вершина опускается до основания подставки, на которой этот образец установлен.

Термический анализ сырьевых материалов и исследуемых образцов с целью установления структурных, фазовых и химических изменений проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия) в интервале 30–1150 °С, среда — аргон. Для определения вида и состава кристаллических фаз, присутствующих в природных и синтетических материалах, использовали рентгеновский метод исследования, который проводили с помощью рентгенофазовых дифрактометров ДРОН-2 с ионизационной регистрацией рассеянных лучей исследуемым веществом в интервале 11–70 град. Микроструктуру исследуемых образцов, размер и форму кристаллов, взаимное расположение частиц, характер поверхности исследовали методом электронной микроскопии. Поверхность синтезированных образцов изучали с помощью современного микроскопа фирмы LEICA при 100-кратном увеличении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы, протекающие в сырьевых материалах при их термической обработке, изучали с помощью дифференциально-термического (ДТА) и рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2). Проведенные исследования позволили установить следующие преобразования, протекающие в сырье.

Кривая ДТА кальцийсодержащего отхода (см. рис. 1, а) характеризуется двумя эндотермическими эффектами: первый (443,4 °С) обусловлен разложением гашеной извести до оксида кальция и воды (Ca(OH)₂ → CaO + H₂O), второй (при 806,1 °С) связан с разложением карбоната кальция до оксида кальция и диоксида углерода (CaCO₃ → CaO + CO₂↑).

На кривой ДТА маршаллита наблюдаются два эндотермических эффекта: первый (120 °С)

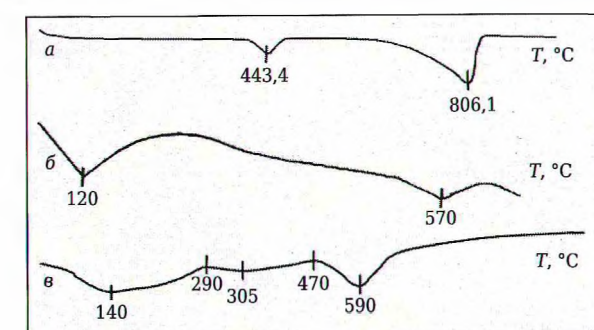


Рис. 1. Результаты ДТА кальцийсодержащего отхода производства извести (а), маршаллита (б) и глины Латненского месторождения (в)

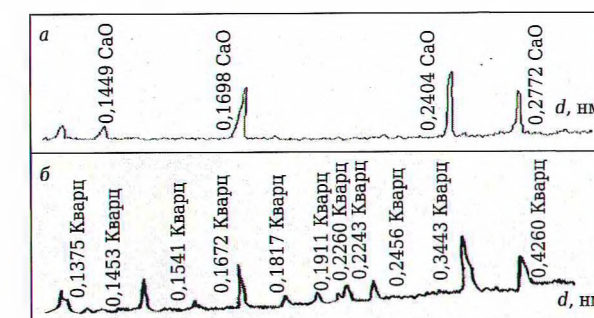


Рис. 2. Дифрактограмма кальцийсодержащего отхода производства извести (а) и маршаллита (б)

обусловлен удалением физически связанной воды, второй (573 °С) — полиморфным превращением β-кварца в α-кварц с увеличением объема до 0,82 % (см. рис. 1, б).

Кривая ДТА глины Латненского месторождения (см. рис. 1, в) характеризуется наличием двух эндотермических эффектов: при 140 °С происходит выделение физической и физической влаги, при 590 °С — разложение глинистых минералов по реакции Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O → Al₂O₃·2SiO₂ + 2H₂O. Экзотермический эффект с максимумом при 290 °С обусловлен окислением углистых примесей, которые присутствуют в глине.

Фазовый состав кальцийсодержащего отхода практически представлен свободным CaO (содержание более 85 %), маршаллита — β-кварцем (см. рис. 2).

Исходный состав образцов волластонитовой керамики включает 53,7 % известковых отходов и 46,3 % маршаллита. После обжига опытные образцы имели удовлетворительный внешний вид, цвет изменялся от молочного до темно-кремового при повышении температуры обжига. Были изучены свойства образцов, характеризующие степень спекания (табл. 2).

С повышением температуры обжига открытая пористость и водопоглощение образцов снижаются, а усадка и кажущаяся плотность увеличиваются. Это обусловлено более полным спеканием образцов, нарастанием количества

Таблица 2. Свойства опытных образцов при разной температуре обжига

Температура, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Открытая пористость, %
1100	53,1	1032	58,0
1150	52,7	1083	56,1
1200	52,4	1112	55,8
1250	51,7	1285	55,4

жидкой фазы и сближением частиц под действием капиллярных сил и сил поверхностного натяжения [5]. При этом значительно увеличивается прочность химических связей в спекаемом материале, изменяется его фазовый состав. Особенно это проявляется при температуре обжига выше 1200 °С, что подтверждается резким повышением механической прочности образцов.

Фазовый состав образцов при температуре обжига 1100 и 1150 °С полиминерален и представлен волластонитом CaSiO₃, кварцем SiO₂, тридимитом SiO₂ и свободным CaO. Фазовый состав образцов, обожженных при 1200 и 1250 °С, мономинерален и представлен волластонитом

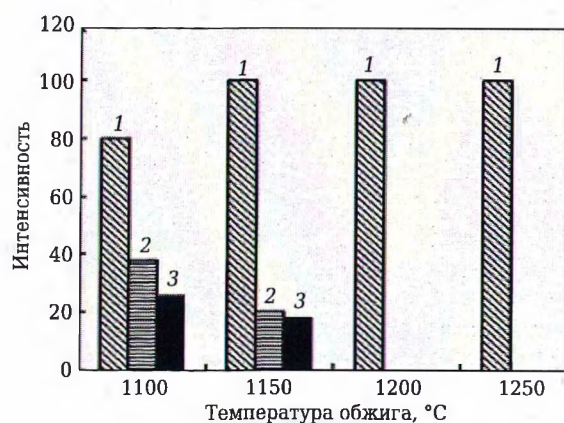


Рис. 3. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от температуры обжига образцов: 1 — волластонит ($d = 0,297$); 2 — кварц ($d = 0,2186$); 3 — CaO ($d = 0,2739$)

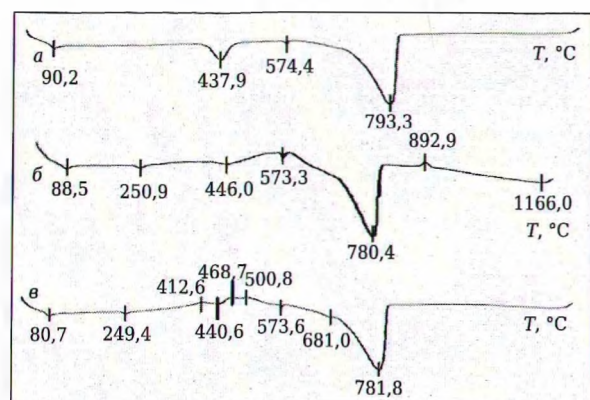


Рис. 4. Результаты ДТА образцов керамических масс с содержанием глины-связки 0 (а), 10 (б) и 20 мас. % (в)

(рис. 3). Это свидетельствует о том, что реакции между CaO и SiO₂ с образованием волластонита протекают более полно и образцы практически не содержат сопутствующих кристаллических фаз. Это очень важно, так как свободный CaO значительно снижает качество огнеупорного изделия.

Было исследовано влияние количества глины Латненского месторождения на характеристики образцов. Для этого были изучены три состава масс с разным содержанием глины-связки (0, 10 и 20 мас. %). Процессы, протекающие в керамической массе с добавкой огнеупорной глины, были изучены с помощью ДТА (рис. 4). Кривая ДТА керамической массы без пластифицирующей глины (см. рис. 4, а) характеризуется наличием ряда эндотермических эффектов, которые обусловлены удалением физической влаги (90,3 °С), дегидратацией Ca(OH)₂ (437,9 °С), полиморфным превращением β-кварц → α-кварц (574,4 °С) и разложением карбоната кальция (793,3 °С).

При введении углистой латненской глины кривые ДТА претерпевают изменения (см. рис. 4, б, в). Появляется небольшой эндотермический эффект при температуре около 250 °С, связанный с удалением физико-химической влаги из глинистых минералов, а также значительно уменьшается эндотермический эффект при 437 °С из-за компенсации окисления органических примесей в глине экзотермическими реакциями. Однако ощутимые экзотермические эффекты проявляются только при содержании 20 % глины. При введении глины глубокий эндотермический эффект при 793,3 °С сдвигается в более низкотемпературную область, площадь его расширяется за счет эндотермических процессов разложения глинистых минералов. Небольшой экзотермический эффект при 892–895 °С связан с перестройкой структуры и началом процессов кристаллизации.

С повышением температуры обжига изменяются критериальные свойства опытных образцов: увеличиваются усадка (от 4,18 до 12,11 %), кажущаяся плотность (от 1170 до 1235 кг/м³) и предел прочности при сжатии (от 4,8 до 33,7 МПа); при этом пропорционально снижаются показатели открытой пористости, водопоглощения и в меньшей степени ТКЛР. Это обусловлено тем, что с повышением температуры происходит более полное спекание системы, нарастание количества жидкой фазы и сближение частиц под действием капиллярных сил и сил поверхностного натяжения. В первую очередь растворяются мелкие кристаллы и выпуклые участки других кристаллов, т. е. осуществляется перенос веществ через расплав. При этом укрупняются кристаллы, сглаживаются их поверхности, что обеспечивает уплотнение системы и увеличение усадки с ростом температуры

обжига. Жидкая фаза заполняет поры, что приводит к уменьшению пористости и водопоглощения [6].

Наиболее ощутимое влияние температура обжига и содержание добавок глины оказывают на предел прочности образцов (рис. 5). С повышением температуры обжига от 1150 до 1200 °С прочность увеличивается практически в 3 раза. С введением добавок глины предел прочности образцов заметно уменьшается, причем при всех температурах обжига. Это связано с тем, что глина углистая, и при спекании происходит выгорание органики, увеличение пористости, ослабление связей между частицами, что, в свою очередь, приводит к снижению предела прочности. При максимальном количестве глины (20 %) прочность образцов снижается более чем в 1,5 раза. В связи с этим для пластификации массы без значительного ухудшения прочностных характеристик достаточно ввести 10 % огнеупорной глины.

Фазовый состав образцов оптимального состава, обожженных при 1150, 1175 и 1200 °С, полиминерален и представлен волластонитом CaSiO₃, кварцем SiO₂ и CaO. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от температуры обжига показана на рис. 6. При повышении температуры обжига образцов происходит более полное взаимодействие между оксидом кальция и кремнеземом с образованием волластонита.

Структура образцов оптимального состава однородная и представлена таблитчатыми короткопризматическими досчатými кристаллами волластонита, часть которых объединена в агрегаты (рис. 7).

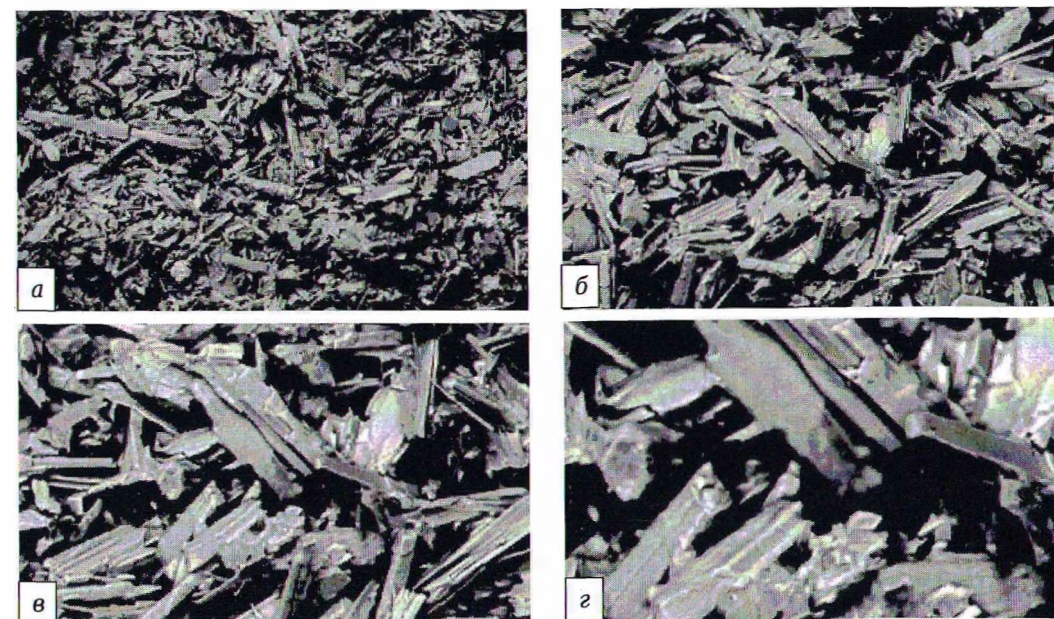


Рис. 7. Электронная микроскопия образцов оптимального состава, обожженных при 1200 °С: а — ×100; б — ×300; в — ×500; з — ×1000

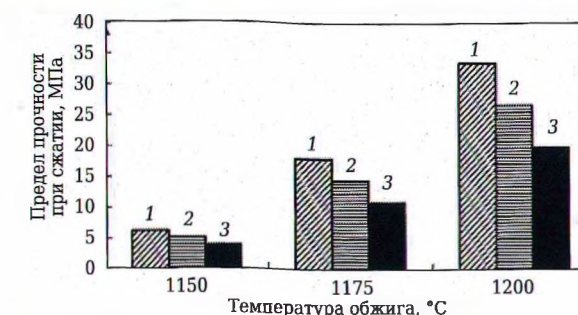


Рис. 5. Зависимость предела прочности при сжатии опытных образцов с содержанием 10 (1), 15 (2) и 20 мас. % глины (3) от температуры обжига

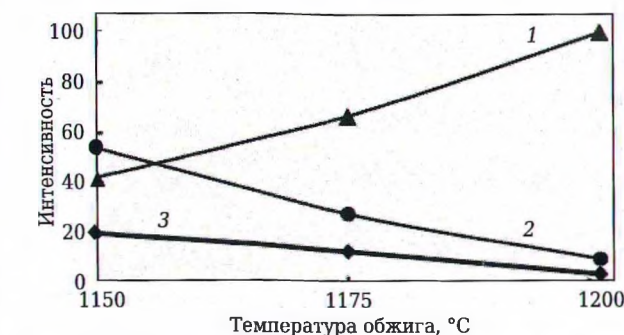


Рис. 6. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от температуры обжига: 1 — волластонит; 2 — CaO; 3 — кварц

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана сырьевая смесь для получения волластонитсодержащей керамики, включающая отходы производства извести, маршаллит и углистую огнеупорную глину. Керамический материал характеризуется следующими физико-химическими показателями: кажущаяся

ся плотность 1240 кг/м³, водопоглощение 35,2 %, открытая пористость 43,6 %, предел прочности при сжатии 35,3 МПа, теплопроводность 0,66 Вт/(м·К).

Разработанная керамика рекомендована для использования в кокильном литье алюминия и его сплавов.

Библиографический список

1. **Волочко, А. Т.** Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. — Минск : Беларуская навука, 2013. — 385 с.
 2. **Дятлова, Е. М.** Синтез волластонитовой керамики для литейного производства машиностроительной отрасли : материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (18–19 апреля 2019 г., Пермь) / Е. М. Дятлова, О. А. Сергеевич, О. А. Хотилова. — Пермь : Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2019. — С. 504–509.

3. **Дятлова, Е. М.** Синтез волластонитсодержащих керамических материалов технического назначения для предприятий машиностроительной отрасли / Е. М. Дятлова, О. А. Сергеевич, М. А. Руба // Огнеупоры и техническая керамика. — 2019. — № 6. — С. 31–40.

4. **Жилин, А. И.** Пылевидный кварц, его свойства и применение : сб. Пылевидный кварц / А. И. Жилин. — М. – Свердловск : Уральский индустриальный ин-т, 1939. — С. 32–55.

5. **Дятлова, Е. М.** Химическая технология керамики и огнеупоров : лаб. практикум / Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк. — Минск : БГТУ, 2006. — 275 с.

6. **Бобкова, Н. М.** Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. — Минск : Высшая школа, 2007. — 301 с. ■

Получено 05.10.22

© Р. Ю. Попов, А. С. Самсонова,
 Е. М. Дятлова, Е. О. Богдан, О. А. Сергеевич,
 О. М. Ревенько, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

The American Ceramic Society

International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC) 2023 — выставка и конференция по керамическим изделиям

22–27 января 2023 г.
 США, Дейтона-Бич, Hilton Daytona Beach Oceanfront Resort

ТЕМАТИКА:

- Керамика
- Обработка поверхностей
- Инновационные материалы
- Производственные технологии
- Промышленные материалы

<https://ceramics.org/event/47th-international-conference-and-expo-on-advanced-ceramics-and-composites-icacc2023>